

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E DA SAÚDE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE E
CONSERVAÇÃO**

Lorena Mendes Carreiro

**RISCO DE CONTAMINAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO
ESTADO DO MARANHÃO POR ORGANOCLORADOS: SUSCETIBILIDADE
DE ÁREAS DE PRESERVAÇÃO**



São Luis, MA

2016

Lorena Mendes Carreiro

**RISCO DE CONTAMINAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO
ESTADO DO MARANHÃO POR ORGANOCLORADOS: SUSCETIBILIDADE
DE ÁREAS DE PRESERVAÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Maranhão, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Conservação - PPGBC, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Gilvanda Silva Nunes

São Luis, MA

2016

Carreiro, Lorena Mendes

Risco de contaminação de solos e águas subterrâneas no Estado do Maranhão por organoclorados: suscetibilidade de áreas de preservação/Lorena Mendes Carreiro, 2016.

72 f.

Orientadora: Gilvanda Silva Nunes

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Conservação, 2016.

1. Águas subterrâneas - Contaminação 2. Solos - Contaminação
3. Índice de GUS 4. Organoclorados I. Título

CDU 556.388

Lorena Mendes Carreiro

**Risco de contaminação de solos e águas subterrâneas no Estado do Maranhão por
organoclorados: suscetibilidade de áreas de preservação**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Maranhão, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Conservação - PPGBC, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Gilvanda Silva Nunes

Aprovada:_____

Gilvanda Silva Nunes, Dra.

Universidade Federal do Maranhão

Orientadora

Teresa Cristina Rodrigues dos Santos Franco, Dra.

Universidade Federal do Maranhão

Paulo Roberto Brasil de Oliveira Marques, Dr.

Universidade Federal do Maranhão

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por todo suporte e por sempre iluminar meus caminhos, a Quem dedico meu agradecimento por cada vitória conquistada.

À Universidade Federal do Maranhão, UFMA, pela oportunidade de aprimorar meus conhecimentos no Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Conservação - PPGBC.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela concessão da bolsa durante o período de realização do Mestrado.

À minha orientadora, Prof^a Dra. Gilvanda Silva Nunes, pelo apoio constante durante o processo de desenvolvimento desta dissertação, guiando meus passos e tirando minhas dúvidas.

Aos meus colegas de laboratório, Fernanda, Ingrid, Francisco, Laiane, Helilma, Virgínia, Erison, Tayane, Temístocles, Winicius e Thiago, que sempre me deram apoio no laboratório e que sempre acreditaram em mim. Um agradecimento especial a Winicius e Thiago, pelo apoio na realização das análises físico-químicas.

Aos meus pais, Manoel e Maria Antonia, que desde o princípio foram o alicerce da minha vida e sempre me deram apoio incondicional nas minhas decisões, bem como à minha irmã Fernanda, minha tia Maria Dolores, meu tio carlos, minha Tia Iraci, meus primos Kariny, Karisy, Karlus, Ivinny, Iury e Louíse, pela força e carinho que me deram nessa caminhada.

Aos meus avós paternos e maternos que sempre me incentivaram a ir atrás do meu sonho, e que não estão mais entre nós, mas continuam eternos em meu coração.

Ao meu marido Anderson pelo apoio incondicional em todo processo de desenvolvimento deste trabalho, me incentivando a superar cada obstáculo enfrentado e por me fazer acreditar que sou capaz de conquistar tudo que me proponho a fazer.

Aos meus amigos que contribuíram para o sucesso do meu trabalho: Talita, Welyson, Thaianne, Josélia, Claudiane, Lanna, Sandalene, Karter, e aos colegas de Pós-Graduação, Mayara, Simone, Solange, Nathali, Diego, Ana Paula, Moniele.

Aos meus amigos Valéria, Michelle, Aecyo, Anara, Cartney, Kamila e ainda Alana, Jadiel, Bianca, Katiussia, Viviane, Cristiane, Judith, Wilson, Vítor, Márcio, Nathana, Elizângela, Eduardo e Paulo pelo apoio durante o trabalho, enchendo-me de alegria e conselhos.

Enfim, quero agradecer a todos que me auxiliaram na realização deste trabalho, me dando suporte e com isso ajudaram a alcançar mais uma vitória em minha vida.

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1 Critérios de avaliação do potencial contaminante de substâncias químicas mediante os critérios da US-EPA.....	8
Tabela 2 Classificação do risco de contaminação da água subterrânea de acordo com o índice de GUS.....	8
Tabela 3 Método de GOSS para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais.....	9
Tabela 4 Propriedades físico-químicas das substâncias cloradas selecionadas para avaliação.....	12
Tabela 5 Resultado individual de acordo com o critério EPA e GUS.....	14
Tabela 6 Resultado da avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais (Método GOSS).....	15
Tabela 7 Resumo dos resultados do método de <i>screening</i> da US-EPA, o índice de GUS e o método GOSS, empregados na avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas pelos compostos estudados.....	16
Tabela 8 Persistência dos pesticidas (BRASIL - IBAMA).....	17

CAPÍTULO II

Tabela 1 Localização e descrição dos pontos de amostragem para solos em áreas não antropizadas do Estado do Maranhão.....	28
Tabela 2 Localização e descrição dos pontos de amostragem para águas subterrâneas em áreas não antropizadas do Estado do Maranhão.....	32
Tabela 3 Classificação dos solos maranhenses não antropizados, segundo a sua granulometria.....	38
Tabela 4 Resultados de análises das características químicas dos solos em áreas não antropizadas do estado do Maranhão.....	41
Tabela 5 Caracterização físico-química das águas subterrâneas de áreas não antropizadas do Estado do Maranhão.....	43
Tabela 6 Propriedades físico-químicas das substâncias cloradas selecionadas.....	45

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1 Fórmulas estruturais dos compostos selecionados.....	11
---	----

CAPÍTULO II

Figura 1 Localização geográfica do Estado do Maranhão.....	23
--	----

Figura 2 Mapa temático do Estado do Maranhão, Brasil, dos pontos de amostragem de acordo com as bacias hidrográficas que abrangem os solos coletados.....	25
---	----

Figura 3 Mapa temático do Estado do Maranhão, Brasil, dos pontos de amostragem de acordo com a tipologia dos solos coletados.....	26
---	----

SUMÁRIO

Apresentação.....	1
Referências Bibliográficas.....	4
Capítulo I: Avaliação de risco de poluentes organoclorados de ocorrência ainda comum no Brasil.....	5
Introdução.....	5
Material e Métodos.....	7
Resultados e Discussão.....	10
Conclusões.....	18
Referências.....	18
Capítulo II: Suscetibilidade às substâncias organocloradas em áreas com relevante interesse ecológico no Estado do Maranhão, Brasil.....	22
Introdução.....	23
Material e Métodos.....	24
Resultados e Discussão.....	27
Referências.....	46
Anexo A - Normas da Revista Agriculture, Ecosystems & Environment (Artigo 1).....	51
Anexo B - Normas da Revista Environmental Science & Technology (Artigo 2).....	58

APRESENTAÇÃO

A pesquisa delineou-se por meio do projeto "Estudo sistemático para caracterização dos solos e avaliação da qualidade das águas subterrâneas do Estado do Maranhão, em relação à presença de substâncias químicas", coordenado pela Professora Dra. Gilvanda Silva Nunes e conduzido no laboratório do Núcleo de Análises de Resíduos de Pesticidas, NARP, e desenvolvido pela Secretaria de Estado de Meio Ambiente, SEMA, em parceria com a Universidade Federal do Maranhão, UFMA, em atendimento à Resolução CONAMA 420/2009.

Este trabalho objetivou destacar o risco de contaminação de solos e águas subterrâneas no Maranhão por substâncias organocloradas, analisando a suscetibilidade de áreas de relevante interesse ecológico do Estado.

Os compostos organoclorados (OCs) são originados da substituição de um ou mais átomos de hidrogênios nos hidrocarbonetos por cloro. Esses compostos têm sido empregados na indústria, na agricultura e em atividades domésticas. Muitos deles são desreguladores endócrinos, sendo listados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) como poluentes prioritários. Além disso, são quimicamente estáveis e podem ser transportados pelo ar e pela água (GOMES et al., 2012). Por serem frequentemente depositados nos solos, em virtude da sua hidrofobicidade (ATSDR, 2011), tornam-se assim uma ameaça para a saúde humana e os ecossistemas em geral (LU e YUAN, 2009)

É de conhecimento de todos que o solo desempenha uma gama de funções que são vitais do ponto de vista ecológico-ambiental. Enquanto recurso natural, o solo é considerado a matriz do qual derivam os produtos fundamentais à nossa alimentação. Além disso, é mediador dos fluxos de água entre a hidrosfera, litosfera, biosfera e atmosfera, sendo assim o alicerce da vida terrestre.

A degradação do solo está estreitamente ligada com problemas de outros recursos, como a biodiversidade e os recursos hídricos. Então, é evidente a necessidade de se controlar e prevenir a contaminação do solo, com o intuito de manter sua funcionalidade e a proteção da qualidade das águas superficiais e subterrâneas em todo o território brasileiro. Da mesma forma é imprescindível a prevenção à contaminação do subsolo e das águas subterrâneas, que são bens públicos e em alguns casos se constituem em reservas estratégicas para o abastecimento público. Também, a existência de áreas

contaminadas pode representar risco à saúde pública e ao ambiente, comprometendo assim qualquer forma de desenvolvimento sustentável.

A contaminação dos solos e recursos hídricos por produtos químicos tem sido o foco do interesse público mundial (FERNANDES et al., 2011). Tanto a água quanto o solo são vulneráveis à contaminação por descartes industriais, agrotóxicos e domésticos (SHARMA, 2006). Pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de detectar e quantificar substâncias orgânicas, quer em águas, efluentes ou mesmo em solos e sedimentos. Indubitavelmente, o uso indiscriminado de agrotóxicos, a adoção de práticas agrícolas profundamente degradantes e a falta de saneamento básico têm sido considerados também grandes problemas ambientais no Estado do Maranhão. Observa-se ainda uma ausência de gestão de resíduos sólidos, queimadas, descarte inadequado de embalagens de agrotóxicos, entre outros agravantes.

Dentre todos os casos de impactos sobre organismos específicos, os seres humanos são os mais afetados, pois a contaminação de águas e solo, bem como o impacto direto na biodiversidade interfere diretamente na qualidade de vida humana. Também existem resíduos presentes nos alimentos e na água que são carcinogênicos, dependendo dos tipos de interação que ocorram com outras substâncias nos organismos (RIBAS e MATSUMURA, 2009). Diante disso, a avaliação destes poluentes se constitui numa importante ferramenta para contribuir com o controle e a prevenção da exposição a resíduos tóxicos (MILHOME et al., 2009).

A avaliação do potencial de contaminação por substâncias químicas, ao longo do perfil do solo até atingir as águas subterrâneas, pode ser preliminarmente realizada mediante avaliação teórica das características físico-químicas dos compostos, bem como das propriedades do solo e de alguns parâmetros das águas subterrâneas. No presente trabalho, foram empregados três procedimentos já bem conhecidos: 1) os critérios para "Screening" adotados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA); 2) o cálculo do índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas (*Groundwater Ubiquity Score* - GUS), e 3) o método de Goss (1992).

A justificativa para o presente estudo é a urgente necessidade de se analisar a fragilidade dos solos e das águas subterrâneas em todo o Estado do Maranhão em relação à mobilidade e à persistência dos organoclorados (OCs) nesses compartimentos ambientais, sobretudo em áreas de pouca ou nenhuma interferência antropogênica, que ainda podem ser preservadas. Por esse motivo, esse trabalho foi realizado em Unidades de Conservação (UCs), áreas indígenas, áreas de quilombolas e áreas cuja interferência

humana seja considerada desprezível e as atividades ali realizadas, pelo menos em tese, não deveriam levar à contaminação de solos e águas subterrâneas pelos compostos organoclorados listados na Resolução Conama 420/2009. Entre os compostos OCs selecionados para investigação, estão resíduos industriais e alguns agrotóxicos, tendo sido dada ênfase aos produtos químicos que, não obstante sua comercialização tenha sido proibida em nosso País, ainda têm sido detectados seus resíduos, devido à sua elevada persistência no ambiente. Os dados levantados nesse estudo podem apontar as microrregiões do Estado do Maranhão que necessitam de um cuidado maior, baseado em um monitoramento mais específico em relação aos contaminantes orgânicos, com destaque para as substâncias cloradas.

Os artigos apresentados nesta dissertação serão submetidos às revistas *Agriculture, Ecosystems & Environment* (Qualis A2 em Biodiversidade) e *Environmental Science & Technology* (Qualis A1 em Biodiversidade), cujas normas para publicação encontram-se nos anexos A e B, respectivamente.

Por fim, espera-se que os resultados aqui apresentados possam impulsionar a elaboração de trabalhos futuros que assegurem a sustentabilidade ambiental, no sentido de que sejam produzidos documentos de referência para o nosso Estado e implantados programas de monitoramento desses resíduos tóxicos ao homem e à biota terrestre e aquática.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATSDR. Toxicological Profiles. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. US Department of Health and Human Services, *Atlanta*, Georgia, 2011.

FERNANDES, A. N.; GIOVANELA, M.; ALMEIDA, C. A. P.; ESTEVES, V. I.; SIERRA, M. M. D.; GRASSI, M. T. Remoção dos hormônios 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. *Química Nova*, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1526-1533, 2011.

GOMES, HELENA I., DIAS-FERREIRA, CELIA, RIBEIRO, ALEXANDRA B. "Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: Enhancement techniques and integration with other remediation technologies", *Chemosphere* 87, 10: 1077 - 1090, 2012.

LU, X., YUAN, S., Electrokinetic removal of chlorinated organic compounds. In: Reddy, K.R., Cameselle, C. (Eds.), *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, pp. 219–234, 2009.

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

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

SHARMA, P. et al. Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera* Lam. seed powder. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 2, p. 299-305, 2006.

CAPÍTULO I

Avaliação de risco de poluentes organoclorados de ocorrência ainda comum no Brasil

Risk assessment of organochlorine pollutants of still common occurrence in Brazil

Lorena Mendes Carreiro^{1*} e Gilvanda Silva Nunes²

Endereço: Av. Portugueses, s/n - Campus do Bacanga, CEP: 65080040 - São Luís, MA – Brasil. Telefone: (98) 991559102, E-mail: lorena.carreiro@hotmail.com

Resumo: Resíduos de substâncias organocloradas (OCs) continuam aparecendo em muitas regiões do planeta, em virtude das inúmeras aplicações industriais e usos agrícolas. Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de contaminação de solos e águas subterrâneas por clorofenóis, clorobenzenos e pesticidas organoclorados. A análise foi realizada mediante critérios da Environmental Protection Agency, EPA, e dos métodos de avaliação GUS e de GOSS. Esses critérios baseiam-se em propriedades físico-químicas dos princípios ativos das substâncias cloradas, e por meio da comparação entre esses modelos, algumas das substâncias avaliadas, tais como 1,2-diclorobenzeno, 1,3-diclorobenzeno, 1,2,3-triclorobenzeno, 1,2,4-triclorobenzeno, 1,3,5-triclorobenzeno e 1,2,3,4-tetraclorobenzeno mostraram um elevado potencial de contaminação em águas subterrâneas, sendo necessário o monitoramento constante dos níveis dos seus resíduos.

Palavras-chave: Índice GUS; EPA method; Método de GOSS.

Abstract: Organochlorine (OC) residues continue to appear in many regions of the planet, because of the numerous industrial applications and agricultural uses. This study aimed to evaluate the potential of contamination of soils and groundwaters by chlorophenols, chlorobenzenes and organochlorine pesticides. The analysis was performed using the criteria of the Environmental Protection Agency, EPA, the GUS evaluation index and the GOSS method. Such criteria are based on physical-chemical properties of the active principles of chlorinated substances and by comparing these models, some of the evaluated substances, such as 1,2-dichlorobenzene, 1,3-dichlorobenzene, 1,2,3-trichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, 1,3,5-trichlorobenzene and 1,2,3,4-tetrachlorobenzene showed a high potential for contamination of groundwater, requiring constant monitoring of levels waste.

Keywords: GUS index; EPA method; GOSS method.

1. Introdução

Substâncias cloradas são, em geral, extremamente danosas à saúde humana, pois a simples presença do cloro na molécula a torna reativa e passível de provocar diversos efeitos sobre os sistemas vivos. Evidências científicas crescentes indicam que diferentes classes de substâncias organocloradas (OCs) podem estar prejudicando o funcionamento interno do organismo humano, alterando os níveis hormonais, provocando defeitos congênitos e infertilidade, comprometendo as funções mentais de crianças, causando

câncer e diminuir a resistência a enfermidades por deprimir o sistema imunológico (WHO, 2003).

A Resolução CONAMA nº 420 de 2009 dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Refere-se a obrigatoriedade dos Estados em controlar as áreas que estão sendo impactadas por atividades humanas, considerando a necessidade de prevenção da contaminação do solo visando à manutenção de sua funcionalidade e a proteção da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, e para isso deve-se primeiramente estabelecer valores de referência de qualidade em solos de mesma tipologia de áreas não antropizadas. Nesta resolução estão listados os compostos organoclorados que devem monitorados, dentre outras substâncias. (CONAMA, 2009).

Os clorofenóis são utilizados na produção de papel e pesticidas, bem como de corantes, produtos farmacêuticos e plásticos (Santana et. al., 2007; Moraes et. al., 2012). Resíduos dessas substâncias destinam-se muitas vezes às águas residuais e podem contaminar águas subterrâneas. São produtos de alta toxicidade, possuindo efeitos estrogênicos, mutagênicos ou carcinogênicos (Michalowicz e Duda, 2007; Gavrilescu, 2009).

Os clorobenzenos são poluentes ambientais utilizados como agrotóxicos, solventes industriais, agentes de transferência de calor e desodorizantes. São produtos químicos intermediários que podem ser encontrados no solo, assim como em tecidos biológicos (Vidal et. al., 2005; Kozani, et. al., 2007). A acumulação biológica de OCs no solo ocorre principalmente devido às suas propriedades hidrofóbicas e à sua difícil degradação (Song, et. al, 2012).

Os agrotóxicos OCs têm sido extensivamente produzidos e utilizados em todo mundo por várias décadas. Estas substâncias também são muito resistentes à degradação, e seus resíduos são frequentemente detectados em humanos e em diversos compartimentos ambientais (Shi et al., 2013). São considerados inertes, sendo que sua alta estabilidade está relacionada às ligações carbono-cloro. Além disso, possuem bio-solubilidade em tecido lipídico (Santos et al., 2006)

Alguns dos agrotóxicos OCs são conhecidos como poluentes orgânicos persistentes (POPs) porque, uma vez aportados nos diversos compartimentos ambientais, persistem por anos sem sofrerem degradação (Galt, 2008). São amplamente distribuídos geograficamente no mundo, se acumulam em tecidos gordurosos de organismos vivos e causam danos aos humanos e ao ambiente (Galt, 2008). Os danos desses e de outros agrotóxicos sobre o ambiente e a saúde pública têm sido comprovados, levando à restrição e algumas vezes até mesmo à proibição quanto ao uso e comercialização em diversos países. No Brasil, a comercialização, o uso e a distribuição de OCs destinados à agropecuária foram proibidos pela Portaria nº 329/85 (Brasil, 1985). Apesar de proibidos, os pesticidas OCs já foram encontrados em várias matrizes ambientais, reafirmando-se a sua persistência (Carlos et al., 2013).

Contaminação de solos pelas substâncias OCs tem sido ainda comum em diversas partes do mundo. No Brasil e em outros países, os sítios contaminados geralmente estão localizados em áreas urbanas ou muito próximos a elas, onde normalmente o valor dos lotes é elevado (Ruiz et al., 2012).

Em relação aos sistemas hídricos subterrâneos, até o final da década de 70 estes eram considerados imunes à contaminação, pois se acreditava que os compostos orgânicos se degradavam em partículas inofensivas ou ficavam retidos no ambiente natural (Filizola, et al., 2002). Recentemente, com o avanço das tecnologias analíticas,

tem sido possível detectar OCs em sistemas hídricos subterrâneos e descobrir que tais compostos, além de serem sorvidos pelo solo, podem acabar contaminando também esses recursos hídricos (Veiga et al., 2006). Hoje se sabe que os corpos d'água, superficiais ou subterrâneos, agem como integradores de todos os processos biogeoquímicos em qualquer região, sendo os principais destinos não só dos pesticidas mas também de outros compostos orgânicos (Ribeiro et al., 2007).

Alguns métodos e índices que auxiliam na avaliação preliminar da possibilidade de contaminação por substâncias cloradas em águas superficiais, subsuperficiais e subterrâneas de uma determinada área agrícola têm sido utilizados como parâmetro para os estudos de contaminação ambiental (Filizola et al., 2002). De forma preliminar, pode-se avaliar o potencial de contaminação mediante avaliação teórica das características físico-químicas dos compostos aplicados, bem como das propriedades do solo. Três procedimentos têm sido utilizados com frequência para essas avaliações: critérios de "Screening" da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA); índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas (*Groundwater Ubiquity Score* - GUS); e o método de GOSS (1992). No presente trabalho, foram empregados estes procedimentos para avaliar quais dos compostos estudados, cujos resíduos tem sido comumente encontrados em água naturais no Brasil, poderiam exigir investigações quanto à presença de resíduos no ambiente, bem como medidas de controle e intervenção, caso detectada a sua presença.

2. Material e métodos

Foram selecionadas as seguintes substâncias cloradas baseando-se nos compostos listados na Resolução CONAMA nº 420 de 2009 e por serem foco de vários estudos por seus resíduos serem encontrados em várias partes do mundo: clorofenóis (2,6-Diclorofenol; 2,4-Diclorofenol; 2,3,6-Triclorofenol; 2,3,5,6-Tetraclorofenol; 2,3,4,6-Tetraclorofenol); clorobenzenos (1,3-Diclorobenzeno; 1,2-Diclorobenzeno; 1,3,5-Triclorobenzeno; 1,2,4-Triclorobenzeno; 1,2,3,5-Tetraclorobenzeno; 1,2,3,4-Tetraclorobenzeno; 1,2,3-Triclorobenzeno); pesticidas organoclorados (Endrin, Aldrin, Dieldrin, Heptacloro, DDT, Endosulfan) (Fig. 1).

Inicialmente efetuou-se um levantamento bibliográfico acerca das propriedades físico-químicas dos princípios ativos e em seguida, foram aplicados modelos que possibilitaram a avaliação preliminar do risco potencial em função das características das substâncias cloradas selecionadas. Depois, foram aplicados os métodos de avaliação descritos a seguir.

Para a análise de riscos, foi utilizado o índice de *Groundwater Ubiquity Score* (GUS), os critérios da Agência Americana de Proteção Ambiental (US-EPA) e o método GOSS. Os critérios da EPA envolvem os valores de solubilidade em água (a 25 °C), o coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc}), a constante da Lei de Henry (K_H), a especiação (presença de forma aniônica em pH normal, entre 5 e 8) e a meia-vida no solo e na água (DT_{50}), de forma a avaliar os riscos de contaminação ambiental. Os princípios ativos que obedecerem às condições listadas na Tabela 1 oferecem maior potencial de risco de transporte e, conseqüentemente tendência à contaminação, principalmente de águas subterrâneas (Martini et al., 2012). O método de *screening* sugerido pela US-EPA na análise preliminar de riscos de contaminação de águas subterrâneas por pesticidas considera os critérios apresentados na Tabela 1 como indicadores do potencial contaminante do composto químico (Brito et al., 2001; Primel et al., 2005; Dores e Freire, 2001).

Tabela 1:

Critérios de avaliação do potencial contaminante de substâncias químicas mediante os critérios da US-EPA

Critérios US-EPA	
Solubilidade em água	> 30 mg/L
K_{OC}	< 300-500
K_H	< 10^{-2} Pa. m ³ /mol
Especiação	Negativamente carregado (pH 5-8)
DT ₅₀ solo ¹	> 2-3 semanas
DT ₅₀ água ²	> 25 semanas

1. Meia vida no solo ($t_{1/2}$ solo): > 14 a 21 dias;

2. Meia vida na água ($t_{1/2}$ água) > 175 dias.

O índice GUS baseia-se no valor de meia-vida do composto no solo (DT₅₀) e o coeficiente de adsorção deste composto à matéria orgânica do solo (K_{OC}) (Milhome, et al., 2009). Avaliou-se o potencial de determinado composto ser lixiviado e atingir águas subterrâneas, utilizando-se das propriedades do próprio princípio ativo e desconsiderando as propriedades do solo (Marques et al., 2003). Para a determinação desse índice, empregou-se a equação: $GUS = (\log DT_{50} \text{ (solo)}) \times (4 - \log K_{OC})$ (Milhome et al., 2009; Brito et al., 2001). Após a obtenção do valor do índice de GUS, o princípio ativo foi classificado em uma das categorias, definidas por faixas pré-estabelecidas, conforme os intervalos apresentados na Tabela 2.

Tabela 2:

Classificação do risco de contaminação da água subterrânea de acordo com o índice de GUS

Escala de classificação do índice de GUS	
$GUS \leq 1,8$	Não sofre Lixiviação
$1,8 < GUS < 2,8$	Faixa de Transição
$GUS \geq 2,8$	Provável Lixiviação

Fonte: Martini et al., 2012.

O método de GOSS (1992) baseia-se no valor de DT₅₀ no solo, na solubilidade em água (a 25 °C) e no valor de K_{OC} . Este método utiliza um conjunto de intervalos matemáticos a partir dos quais se faz uma avaliação do potencial de transporte dos compostos associados ao sedimento ou dissolvido em água superficiais (Tabela 3).

Tabela 3:

Método de GOSS para avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais

Potencial de transporte associado ao sedimento			
	DT50 _{solo} (d)	K _{oc} (mL.g ⁻¹)	S (mg.L ⁻¹)
Alto potencial	≥40	≥ 1000	-
(APTAS)	≥ 40	≥ 500	≤ 0,5
	< 1	-	-
Baixo potencial	≤ 2	≤ 500	-
(BPTAS)	≤ 4	≤ 900	≥ 0,5
	≤ 40	≤ 500	≥ 0,5
	≤ 40	≤ 900	≥ 2
Potencial de transporte dissolvido em água			
	DT50 _{solo} (d)	K _{oc} (mL.g ⁻¹)	S (mg.L ⁻¹)
Alto potencial	> 35	< 100000	≥ 1
(APTDA)	< 35	≤ 700	≥ 10 e ≤ 100
Baixo potencial	-	≥ 100000	-
(BPTDA)	≤ 1	≥ 100	-
	< 35	-	< 0,5

DT50: meia-vida; K_{oc}: coeficiente de adsorção à matéria orgânica; S: solubilidade em água

Fonte: Milhome et. al. (2009); Martini et al., (2012)

3. Resultados e discussão

Na Fig. 1 têm-se as fórmulas estruturais das substâncias selecionadas de acordo com a Resolução CONAMA 420/09, em virtude do aparecimento de resíduos desses compostos em águas superficiais e subterrâneas (Song, 2008). Na tabela 4, têm-se as propriedades físico-químicas dessas substâncias. Os dados que faltam na tabela não foram encontrados na literatura consultada, uma vez que existe uma grande variabilidade dos resultados obtidos por diferentes estudos para se determinar tais parâmetros, e estes dependem das características do ambiente onde os estudos são conduzidos.

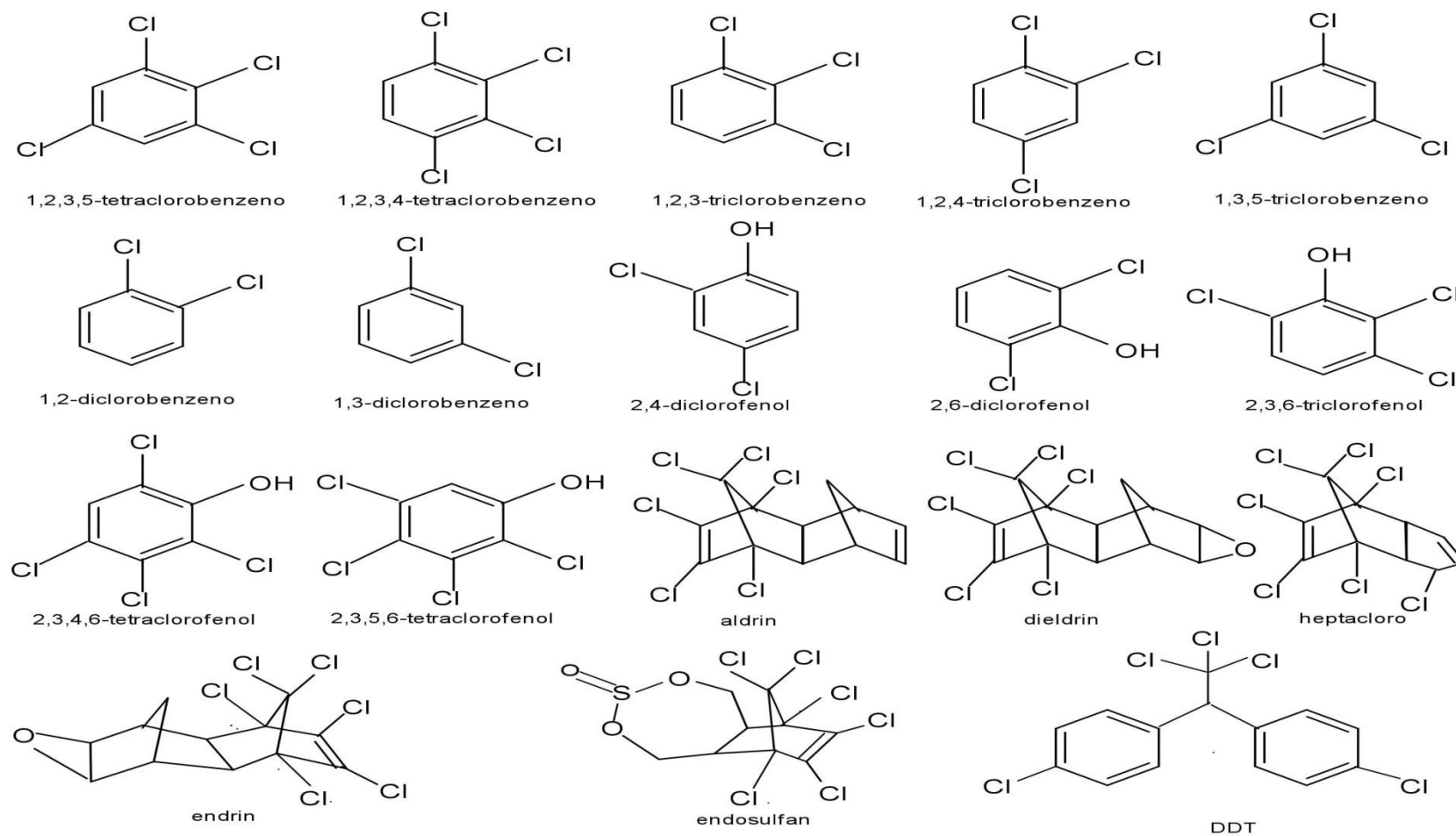


Fig. 1. Fórmulas estruturais dos compostos selecionados

Fonte: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich>

Tabela 4

Propriedades físico-químicas das substâncias cloradas selecionadas para avaliação

COMPOSTOS	SOLUBILIDADE (mg.L ⁻¹)	DT ₅₀ (SOLO)/dias	DT ₅₀ (ÁGUA)/dias	Koc	Log K _{oc}	Log K _{ow}	Kh atm. m ³ mol ⁻¹
Aldrin	0,027	1825	<590	46773514,13	7,67	6,5	4,4x10 ⁻⁵
Dieldrin	0,186	>730	>730	4677351,4	6,67	6,2	1x10 ⁻⁵
Endrin	0,23	até 730	>112	158489,3	5,2	5,34	6,4x10 ⁻⁶
DDT	Insolúvel	>5475	>365	151356,1	5,18	6,91	8,32x10 ⁻⁶
Heptacloro	0,056	438800-87600	<1	21877,6	4,34	5,44	2,94x10 ⁻⁴
Endosulfan	0,32	50	20	11500	4,06	3,13	6,5x10 ⁻⁵
2,6-Diclorofenol	1,9	-	-	410	2,61	2,75	2,67x10 ⁻⁶
2,4-Diclorofenol	5,547	-	-	257,0	2,41	3,06	3,5x10 ⁻⁶
2,3,6-Triclorofenol	Insolúvel	-	-	2691,5	3,43	3,77	2,3x10 ⁻⁷
2,3,5,6-Tetraclorofenol	1,0	-	-	3100	3,49	3,88	3,5x10 ⁻⁷
2,3,4,6-Tetraclorofenol	Insolúvel	-	-	6300	3,79	4,45	1,3x10 ⁻⁶
1,3-Diclorobenzeno	120	229	71	300	2,47	3,4	2,8x10 ⁻³
1,2-Diclorobenzeno	118	229	71	280-320	2,79	3,4	1,5x10 ⁻³
1,3,5-Triclorobenzeno	5,3	229	71	630-6606	2,8-3,82	4,1	1,89x10 ⁻³
1,2,4-Triclorobenzeno	40	229	71	440-10715	2,64-4,02	4,1	1,42x10 ⁻³
1,2,3-Triclorobenzeno	21	229	71	440-10715	2,64-4,02	4,1	1,25x10 ⁻³
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	3,6	229	229	-	-	4,5	-
1,2,3,4 -Tetraclorobenzeno	7,8	229	229	3162,2-50118	3,5-4,7	4,5	6,9x10 ⁻⁴

S: solubilidade em água a 25°C; Kow: coeficiente de partição octanol/água; Kh: constante de Henry; DT50: meia-vida; Koc: coeficiente de adsorção à matéria orgânica; -: dado não encontrado

Fonte: Kh, S, Koc e Kow clorofenóis, Koc clorobenzenos: PubChem Compound Database

Fonte: Aldrin; DDT; Dieldrin; Endrin; Heptacloro: Fernícola e Oliveira, 2002; Endosulfan: Milhome, 2009; log Kow, Dt50 solo dos clorobenzenos: Mackay et al., 1992; DT50 solo dos pesticidas: Melo, 2010.

Para discutir o risco de potencial de contaminação de águas subterrâneas foram usados o critério de *screening* da US-EPA e índice GUS (Brito et al., 2001; Milhome et al., 2009). Os critérios da EPA baseiam-se nos parâmetros físico-químicos mais relevantes das substâncias, de modo a classificá-las em relação ao seu potencial de contaminação de águas (Ferracini et al., 2001). A CETESB (2001) destaca ainda que estes parâmetros podem ser utilizados tanto para analisar a contaminação de águas quanto de solo.

Os resultados referentes aos compostos individuais são apresentados da Tabela 5, e seguiram os critérios do método EPA e índice GUS (Tabela 1).

Mediante a avaliação das propriedades das substâncias foi possível identificar alguns compostos que apresentam maior probabilidade de atingir as águas subterrâneas, pois estes apresentam elevada solubilidade em água, baixa adsorção à matéria orgânica do solo, meia-vida no solo relativamente alta. Assim, segundo os critérios da EPA, a maioria das substâncias organocloradas avaliadas no presente estudo caracterizou-se com baixo potencial de contaminação em relação às águas subterrâneas (Tabela 5). O modelo EPA leva em consideração um maior número de parâmetros, como solubilidade, constante da Lei de Henry, especiação, meia vida no solo e água, etc. (Martini, et al., 2012).

O potencial de contaminação das águas superficiais foi avaliado pelos critérios propostos por Goss (1992) (Tabela 3). Os compostos foram classificados em alto e baixo potencial de contaminação em função do transporte associado aos sedimentos ou dissolvidos em água (Tabela 6). As substâncias que não se enquadraram em nenhum dos critérios citados foram consideradas de potencial intermediário de contaminação (Marques, 2005).

Dentre as substâncias estudadas, baseando-se nos parâmetros da Tabela 3, pode-se afirmar que dez mostraram alto potencial de contaminação associado ao sedimento (APTAS): aldrin, dieldrin, endrin, heptacloro, DDT, endosulfan, 1,3,5-triclorobenzeno, 1,2,4-triclorobenzeno, 1,2,3-triclorobenzeno e 1,2,3,4-tetraclorobenzeno, sendo que os quatro primeiros também apresentaram-se com baixo potencial de transporte dissolvido na água (BPTDA). Ainda seis princípios apresentaram alto potencial de contaminação através do transporte dissolvido na água (APTD): 1,2-diclorobenzeno, 1,3-diclorobenzeno, 1,3,5-triclorobenzeno, 1,2,4-triclorobenzeno, 1,2,3-triclorobenzeno e 1,2,3,4-tetraclorobenzeno. O endosulfan apresentou-se como APTAS, corroborando com os resultados encontrados por Milhome et. al., (2009).

Comparando-se os resultados do índice de GUS da Tabela 5 com os valores estabelecidos na Tabela 2, verificou-se que sete compostos não apresentaram potencial de lixiviação, sendo estes: aldrin; dieldrin; endrin; heptacloro; DDT; endosulfan e 1,2,3,4-tetraclorobenzeno e cinco apresentaram-se com sendo de provável lixiviação, sendo estes: 1,2-diclorobenzeno, 1,3-diclorobenzeno, 1,3,5-triclorobenzeno, 1,2,4-triclorobenzeno, 1,2,3-triclorobenzeno. Na Tabela 7, tem-se um resumo dos resultados dos métodos aqui aplicados para avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas.

Tabela 5

Resultado individual de acordo com o critério EPA e GUS

COMPOSTOS	SOLUBILIDADE (mg.L ⁻¹)	DT ₅₀ (SOLO) dias	DT ₅₀ (ÁGUA) dias	K _{oc}	Kh pa. m ³ mol ⁻¹	Especiação	US-EPA	GUS
Aldrin	-	+	+	-	-	I	BPC	-11,96
Dieldrin	-	+	+	-	-	I	BPC	-7,63
Endrin	-	+	+	-	-	I	BPC	-3,432
DDT	-	+	+	-	-	I	BPC	-2,56
Heptacloro	-	+	-	-	-	I	BPC	-1,68
Endosulfan	-	+	-	-	-	I	BPC	-0,11
2,6-Diclorofenol	-	I	I	+	-	I	I	DI
2,4-Diclorofenol	-	I	I	+	-	I	I	DI
2,3,6-Triclorofenol	-	I	I	-	-	I	I	DI
2,3,5,6-Tetraclorofenol	-	I	I	-	-	I	I	DI
2,3,4,6-Tetraclorofenol	-	I	I	-	-	I	I	DI
1,3-Diclorobenzeno	+	+	-	+	-	I	IC	3,61
1,2-Diclorobenzeno	+	+	-	+	-	I	IC	2,85
1,3,5-Triclorobenzeno	-	+	-	-	-	I	BPC	2,83
1,2,4-Triclorobenzeno	+	+	-	+	-	I	IC	3,21
1,2,3-Triclorobenzeno	-	+	-	+	-	I	BPC	3,21
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	-	+	+	I	I	I	BPC	DI
1,2,3,4 - Tetraclorobenzeno	-	+	+	-	-	I	BPC	1,18

+: tem potencial de contaminação segundo os critérios da EPA; -: não tem potencial de contaminação segundo os critérios da EPA; CP: contaminante em potencial; BPC: baixo potencial contaminante; IC: Intermediário potencial de contaminação; I: inconclusivo (dados insuficientes). PL: Provável lixiviação; Faixa de Transição NL: não sofre Lixiviação Nula; DI = Dados insuficientes.

Tabela 6

Resultado da avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais (Método GOSS)

COMPOSTOS	Potencial de transporte associado ao sedimento	Potencial de transporte dissolvido em água
Aldrin	APTAS	BPTDA
Dieldrin	APTAS	BPTDA
Endrin	APTAS	BPTDA
DDT	APTAS	BPTDA
Heptacloro	APTAS	-
Endosulfan	APTAS	-
2,6-Diclorofenol	DI	DI
2,4-Diclorofenol	DI	DI
2,3,6-Triclorofenol	DI	DI
2,3,5,6-Tetraclorofenol	DI	DI
2,3,4,6-Tetraclorofenol	DI	DI
1,3-Diclorobenzeno	-	APTDA
1,2-Diclorobenzeno	-	APTDA
1,3,5-Triclorobenzeno	-	APTDA
1,2,4-Triclorobenzeno	-	APTDA
1,2,3-Triclorobenzeno	-	APTDA
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	DI	DI
1,2,3,4-Tetraclorobenzeno	-	APTDA

BPTAS = Baixo potencial de transporte em águas no sedimento;

APTAS = Alto potencial de transporte associado ao sedimento;

APTDA = Alto potencial de transporte dissolvido na água;

BPTDA = Baixo potencial de transporte dissolvido na água;

DI = Dados insuficientes.

Tabela 7:

Resumo dos resultados do método de *screening* da US-EPA, o índice de GUS e o método GOSS, empregados na avaliação do potencial de contaminação de águas subterrâneas pelos compostos estudados

COMPOSTO	GUS	US-EPA	GOSS
Aldrin	NL	BPC	APTAS/BPTDA
Dieldrin	NL	BPC	APTAS/BPTDA
Endrin	NL	BPC	APTAS/BPTDA
DDT	NL	BPC	APTAS/BPTDA
Heptacloro	NL	BPC	APTAS
Endosulfan	NL	BPC	APTAS
2,6-Diclorofenol	DI	I	DI
2,4-Diclorofenol	DI	I	DI
2,3,6-Triclorofenol	DI	I	DI
2,3,5,6-Tetraclorofenol	DI	I	DI
2,3,4,6-Tetraclorofenol	DI	I	DI
1,3-Diclorobenzeno	PL	IC	APTDA
1,2-Diclorobenzeno	PL	IC	APTDA
1,3,5-Triclorobenzeno	PL	BPC	APTDA
1,2,4-Triclorobenzeno	PL	IC	APTDA
1,2,3-Triclorobenzeno	PL	BPC	APTDA
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	DI	BPC	DI
1,2,3,4 -Tetraclorobenzeno	NL	BPC	APTDA

BPTAS = Baixo potencial de transporte em águas no sedimento.

APTAS = Alto potencial de transporte associado ao sedimento.

APTDA = Alto potencial de transporte dissolvido na água.

BPTDA = Baixo potencial de transporte dissolvido na água.

DI: Dados insuficientes

PL: Provável lixiviação;

FT: Faixa de Transição

NL: Não sofre Lixiviação

CP: contaminante em potencial;

BPC: baixo potencial contaminante;

IC: Intermediário potencial de contaminação

I: Inconclusivo

O coeficiente de partição octanol-água, K_{ow} , indica o caráter lipofílico da molécula, permitindo assim a verificação da acumulação em organismos de ambientes aquáticos e terrestres, já que leva em consideração que as interações lipofílicas podem ocorrer em ambientes que possuem alto teor de matéria orgânica. Contudo, deve-se

considerar ainda as possibilidades de ocorrência de adsorção no solo ou sedimento, troca iônica, complexação e precipitação (Milhorne et. al., 2009). Segundo Barceló e Hennion (1997), substâncias que apresentam $\log K_{ow} > 3$ apresentam maior tendência bioacumulativa. Assim, como pode ser verificado na Tabela 4, os organoclorados aldrin, dieldrin, endrin, DDT, heptacloro, endosulfan, os clorofenóis 2,4-diclorofenol, 2,3,6-triclorofenol e 2,3,4,6-tetraclorofenol, além de todos os clorobenzenos, possuem propriedades lipofílicas e são bioacumulativos. Panna (2006) afirma que pesticidas com meia vida longa e alto K_{ow} tendem a se acumular nos tecidos adiposos dos animais, impactando assim as cadeias tróficas.

Os parâmetros coeficiente de adsorção, K_{oc} , e a meia-vida no solo, DT_{50} , também dependem de fatores ambientais. O primeiro determina a mobilidade no solo e o segundo, a estabilidade das substâncias em determinadas condições. Os organoclorados que possuem o K_{oc} abaixo de 50 possuem alta mobilidade no solo, os que possuem valores entre 150 e 500 são considerados moderadamente móveis, e acima de 2000, de baixa mobilidade (Barceló e Hennion, 1997). Dentre as substâncias analisadas, os pesticidas organoclorados aldrin, dieldrin, endrin, DDT, heptacloro, endosulfan, 2,3,6-triclorofenol, 2,3,5,6-tetraclorofenol, 2,3,4,6-tetraclorofenol, 1,3,5-triclorobenzeno, 1,2,4-triclorobenzeno, 1,2,3-triclorobenzeno e 1,2,3,4-tetraclorobenzeno apresentam baixa mobilidade no solo, enquanto que o 2,6-diclorofenol, o 2,4-diclorofenol, o 1,2-diclorobenzeno e o 1,3-diclorobenzeno podem ser considerados moderadamente móveis. O K_{oc} indica a concentração do poluente no solo, e as substâncias com valores K_{oc} menores são mais propensas a serem lixiviadas para a água subterrânea (FAO, 2000).

A persistência é geralmente medida pela meia-vida do composto, $t_{1/2}$ ou DT_{50} , que consiste no período necessário para que 50% da concentração inicial do composto no solo desapareça (Pessoa et al., 2004). A classificação dos pesticidas como persistentes ou não, segundo os parâmetros brasileiros (Roberts, 1996), está disposta na Tabela 8.

Tabela 8

Persistência dos pesticidas (BRASIL - IBAMA)

Persistência dos pesticidas (BRASIL - IBAMA)	
Classe	$t_{1/2}$ (dias) no solo
não-persistente	<30
medianamente persistente	30-180
Persistente	180-360
altamente persistente	>360

Fonte: Roberts (1996)

Baseando-se nessa tabela, pode-se classificar o composto endosulfan como sendo medianamente persistente, os clorobenzenos como persistentes e os pesticidas aldrin, dieldrin, endrin, DDT e heptacloro como altamente persistentes.

Os resultados aqui apresentados podem ser usados como poderosas ferramentas para uma avaliação de risco desses poluentes, caso resíduos destes sejam encontrados em águas subterrâneas ou superficiais. É possível, pois, inferir sobre os impactos que estes compostos podem ocasionar à biota aquática e ao próprio homem.

4. Conclusões

Atividades agrícolas e industriais continuam sendo as principais vias de entrada de substâncias organocloradas nos compartimentos ambientais, sendo que muitos desses compostos são poluentes orgânicos persistentes (POPs). A análise dos parâmetros físico-químicos dos princípios ativos selecionados no presente estudo possibilitou determinar o risco de contaminação de substâncias organocloradas em águas superficiais e subterrâneas e permitiu demonstrar que tal risco não deve ser desprezado. Assim, uma vez observada a presença de OCs no ambiente, programas de monitoramento devem ser urgentemente implementados em todas as regiões onde aparecem resíduos desses compostos.

Para maior aprofundamento, é importante que sejam consideradas ainda as condições ambientais, tais como índice pluviométrico, características dos solos e temperatura, estas podem somar-se às propriedades dos compostos OCs e aumentar ou diminuir seu potencial de contaminação, algumas vezes tendo como consequência a poluição de águas subterrâneas.

Por fim, espera-se que estes resultados possam nortear a elaboração de trabalhos futuros que assegurem a sustentabilidade ambiental, contribuindo com a preservação do equilíbrio em nosso Planeta.

Referências

Barceló, D., Hennion, M.C., 1997. *Trace determination of pesticides and their degradation products in water, techniques and instrumentation in analytical chemistry*. New York: Elsevier. 19.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Portaria n.º 329, de 2 de setembro de 1985, Brasília, DF.

Brito, N. M., Amarante Jr., Abarkerli, R., Santos, T. C. R. dos., Ribeiro, M. L., 2001. Risco de contaminação de águas por pesticidas aplicados em plantações de eucaliptos e coqueiros: análise preliminar. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*. 11, 93-104.

Carlos, E. A., Alves, R. D., Queiroz, M. E. L. R., Neves, A. A. J. B. 2013. Simultaneous determination of the organochlorine and pyrethroid pesticides in drinking water by single drop microextraction and gas chromatography. *Chemical Society*. 24, 8, 1217-1227.

CETESB—Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. *Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo*. 248 p. São Paulo, 2001. Disponível em: <http://www.cati.sp.gov.br/novacati/microbacias/documentos/qualidade_agua/aguas_final.pdf>. Acesso em: 30 Abril. 2015.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. CONAMA. Resolução n.º 420 de 28 de dezembro de 2009. Brasília, 2009, publicada no Diário Oficial da União de 30 de Dezembro de 2009. Disponível em:

<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf>. Acesso em: 13 de junho de 2015.

Dores, E. F. G. C., Freire, E. M., 2001. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso, Análise Preliminar. *Química Nova*. 24, 1, 27-36.

FAO-Food and Agriculture Organization on the United Nations. *Assessing soil contamination*. A reference manual, Roma: FAO, 2000. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/003/X2570E00.htm>>., Acesso em 10 de agosto de 2015.

Ferracini V. L., Pessoa M. C. Y. P., Silva A de S., Spadotto C. A., 2001. Análise de risco de contaminações das águas subterrâneas e superficiais da Região de Petrolina/PE e Juazeiro/BA. *Pesticidas: R Ecotoxicol e Meio Ambiente*. 11, 1-16.

Fernícola, N. A. G. G. de.; Oliveira, S de S. (Coord.). 2002. Poluentes Orgânicos Persistentes POPs. *Série Caderno de Referências Ambiental*. CRA 13: 19-383.

Filizola, H. F., Ferracini, V. L., Sans, L. M. A., Gomes, M. A. F., Ferreiras, C. J.A., 2002. Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na Região de Guará. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. 37, 5, 659-667.

Galt, R. E. 2008. Beyond the circle of poison: Significant shifts in the global pesticide complex, 1976–2008, *Global Environmental Change*. 18, 4, 786-799.

Gavrilescu, M., 2009. Behaviour of persistent pollutants and risks associated with their presence in the environment – integrated studies. *Environ. Eng. Manage. J.*, 8, 1517–1531

Goss, D. W., 1992. Screening procedure for soils and pesticides for potential water quality impacts. *Weed Technol.*, 6, 3, 701-706.

Kozani, R. R., Assadi, Y., Shemirani, F., 2007. Part-per-trillion determination of chlorobenzenes in water using dispersive liquid–liquid microextraction combined gas chromatography–electron capture detection. *Talanta*. 72, 387–393.

Mackay, D.; Ma, K. C.; Lee, S. C.; Shiu, W. Y., 1992. *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. New York: Taylor e Francis Group.

Marques, P. R. B. O. ; Amarante Jr, O. P. ; Brito, N. M. ; Nunes, G. S. ; Santos, T. C. R., 2003. Avaliação preliminar do risco de contaminação ambiental por pesticidas aplicados na área da represa de Boa Esperança. *Cad. Pesq.*, São Luís. 14, 2, 9-23.

Martini, L. F. D.; Caldas, S. S.; Bolzan, C. M.; Bundt, A. D. C.; Primel, E. G.; Avila, L. A. de., 2012. Risco de contaminação das águas de superfície e subterrâneas por agrotóxicos recomendados para a cultura do arroz irrigado. *Ciência Rural*. 42, 10, 1715 - 1721.

Melo, R. F. de; Brito, L. T. de L.; Giongo, V.; Angelotti, A.; Miguel, A. A. 2010. *Pesticidas e seus impactos no ambiente*. In: Brito, L. T. de L.; Melo, R. de M.; Giongo V.. (Org.). Impactos ambientais causados pela agricultura no Semiárido brasileiro. Petrolina, PE: Embrapa Semiárido, pp. 101-136.

Michalowicz, J., Duda, W., 2007. Phenols – sources and toxicity, Polish. *J. Environ. Stud.* 16, 347–362.

Milhorne, M. A. L. Sousa, D. de O. B. de., Lima, F. de A. F., Nascimento, R. F. do., 2009. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. *Eng. Sanit. Amb.*, 14, 3, 363-372.

Morais, P., Stoichev, T., Basto, M. C. P., Vasconcelos, M. T. S. D., 2012. Extraction and pre-concentration techniques for chromatographic determination of chlorophenols in environmental and food samples. *Talanta*. 89, 1–11.

Panna-PESTICIDE ACTION NETWORK NORTH AMERICA. *Physical Properties of Pesticides*. Disponível em: <http://www.pesticideinfo.org/Docs/ref_waterair1.html> Acesso em: 08 abril. 2015.

Pessoa, M. C. P. Y.; Ferracini, V. L.; Chaim, A.; Scramin, S., 2004. *Software AGROSCRE – Apoio a avaliação de tendência de transporte de princípios ativos de agrotóxicos*. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, 24 p.

Primel, E. G. Zanella, R., Kurz, M. H. S., Gonçalves, F. F., Machado, S. de O., Marchezan, E., 2005. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. *Química Nova*, 28, 4, 605-609.

PubChem Compound Database. Disponível em: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound>. Acesso em 10 de agost. de 2015.

Ribeiro, M. L.; Lourencetti, C.; Pereira, S. Y.; Marchi, M. R. R., 2007. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. *Química Nova*, 30, 3, 688-694.

Roberts, T. R., 1996. Assessing the environmental fate of agrochemicals. *J. Environ. Sci. Health, Part B*. 31, 325-335.

Ruiz, M. S.; Yu, A. S. O.; Martins, F. E.; Gonçalves, L. R., 2012. Tecnologias de remediação de áreas contaminadas com organoclorados: uma avaliação preliminar visando possíveis aplicações no sítio da rua Cápuia, Santo André – SP. *Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade*. 1, 2, 102-123.

Santana, C. M., Padrón, M. E., Ferrera, Z. S., Rodríguez, J. J., 2007. Development of a solid-phase microextraction method with micellar desorption for the determination of chlorophenols in water samples. Comparison with conventional solid-phase microextraction method. *J. Chromatogr. A*. 1140, 13–20.

Santos, J. S. Xavier, A. A. O. Ries, E. F. Costabeber, I. H. Emanuelli, T., 2006. Níveis de organoclorados em queijos produzidos no estado do Rio Grande do Sul. Santa Maria-RS. *Revista Ciência Rural*. 36, 2, 630-635..

Shi, Y.; Lu, Y.; Meng, F.; Guo, F.; Zheng, X., 2013. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 92, 123–128.

Sigma-Aldrich. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich>. Acesso em 10 de jul. de 2015.

Song, H., Carraway, E.R., 2008. Catalytic hydrodechlorination of chlorinated ethenes by nanoscale zero-valent iron. *Applied Catalysis B: Environmental*. 78, 53-60.

Song, Y., Wang, F., Bian, Y., Zhang, Y., Jiang, X., 2012. Chlorobenzenes and organochlorinated pesticides in vegetable soils from an industrial site, China. *J. Environ. Sci.* 24, 362–368.

Veiga, M. M.; Silva, D. M.; Veiga, L. B. E.; Faria, M. V. C., 2006. Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, 22, 11, 2391-2399.

Vidal, L., Canals, A. Kalogerakis, N. Psillakis, E., 2005. Headspace single-drop microextraction for the analysis of chlorobenzenes in water samples. *J. Chromatogr. A*. 1089, 25–30.

World Health Organization., 2003. *Health risks of persistent organic pollutants from long-range transboundary air pollution*. WHO, Copenhagen, Denmark.

CAPÍTULO II

Suscetibilidade às substâncias organocloradas em áreas com relevante interesse ecológico no Estado do Maranhão, Brasil

Susceptibility to organochlorine substances in areas of ecological interest in the State of Maranhão, Brazil

Lorena Mendes Carreiro^{1*} e Gilvanda Silva Nunes²

Endereço: Av. Portugueses, s/n - Campus do Bacanga, CEP: 65080040 - São Luís, MA – Brasil. Telefone: (98) 991559102, E-mail: lorena.carreiro@hotmail.com

RESUMO:

Em muitas regiões do planeta, ainda são detectados resíduos de substâncias organocloradas (OCs), como consequência dos usos na agricultura e na indústria. Com o objetivo de analisar a fragilidade dos solos e águas subterrâneas em todo o Estado do Maranhão em relação à mobilidade dos organoclorados (OCs), avaliou-se em campo a qualidade das águas subterrâneas por meio de parâmetros físico-químicos, bem como a qualidade dos solos, em áreas selecionadas por não estarem sujeitas a nenhum tipo de interferência humana. Os valores de concentrações encontrados para as águas subterrâneas foram comparados aos valores de referência estabelecidos na legislação ambiental e de saúde do Brasil, a fim de avaliar a qualidade e a potabilidade. Em relação ao solo, foram analisados, como parâmetros granulométricos, porcentagem de silte, cascalho, argila, areia, matéria orgânica total, além de outros parâmetros físico-químicos, com o intuito de analisar a suscetibilidade destes aos OCs. Tais fatores influenciam no comportamento e destino dos OCs no ambiente, alterando a adsorção dos potenciais contaminantes ao material particulado do solo. Verificou-se que muitos dos solos avaliados mostraram elevada suscetibilidade à contaminação por substâncias organocloradas.

Palavras-chave: organoclorados; solo; águas subterrâneas; contaminação.

ABSTRACT:

In many parts of the world, it is still detected residues of organochlorine (OC) substances as a result of uses in agriculture and industry. In order to analyze the fragility of the soil and groundwater throughout the state of Maranhão regarding the mobility of organochlorines (OCs), it was evaluated in the field the quality of groundwater by analyzing their physical-chemical parameters, as well as the quality of soil in selected areas not subject to any human interference. The values of concentrations found in groundwater were compared to reference values set out in Brazilian environmental and health legislation, in order to evaluate its quality and potability. From the soil samples, it were analyzed granulometric parameters, such as percentage of silt, gravel, clay, sand, total organic matter, and other physical and chemical parameters, in order to analyze the susceptibility to the OCs. These factors influence the fate and behavior of the OCs in the environment, altering the adsorption of potential contaminants to the particulate material ground. It was found that many of the soils evaluated showed high susceptibility to contamination by organic substances.

Key-words: organochlorine; soil; groundwater; contamination.

1. INTRODUÇÃO

O aumento considerável no volume de substâncias organocloradas (OCs) em aplicações industriais e a presença ainda comum de resíduos de pesticidas OCs em diversas regiões do planeta tem trazido uma série de transtornos e modificações para o ambiente, tanto pela contaminação das comunidades de seres vivos que o compõem, quanto pela sua acumulação nos segmentos bióticos e abióticos dos ecossistemas.¹

Existem diversas rotas que os OCs podem percorrer e embora sejam processos muito lentos, as inúmeras possibilidades de transformação e degradação podem originar variados produtos de transformação, com propriedades bem distintas dos produtos originalmente aplicados. Sabe-se ainda que a contaminação das águas afeta organismos aquáticos, em especial os organismos dos níveis mais elevados da cadeia trófica.^{2,3} Dessa forma, tais substâncias podem acarretar intoxicação nesses organismos e causar danos à saúde humana através da ingestão de água e de alimentos contaminados.⁴

No Estado do Maranhão, situado na região Nordeste do Brasil (Figura 1), a grande maioria dos corpos hídricos não está legalmente enquadrada.⁵ Por este motivo, torna-se importante a análise da contaminação por essas substâncias químicas.

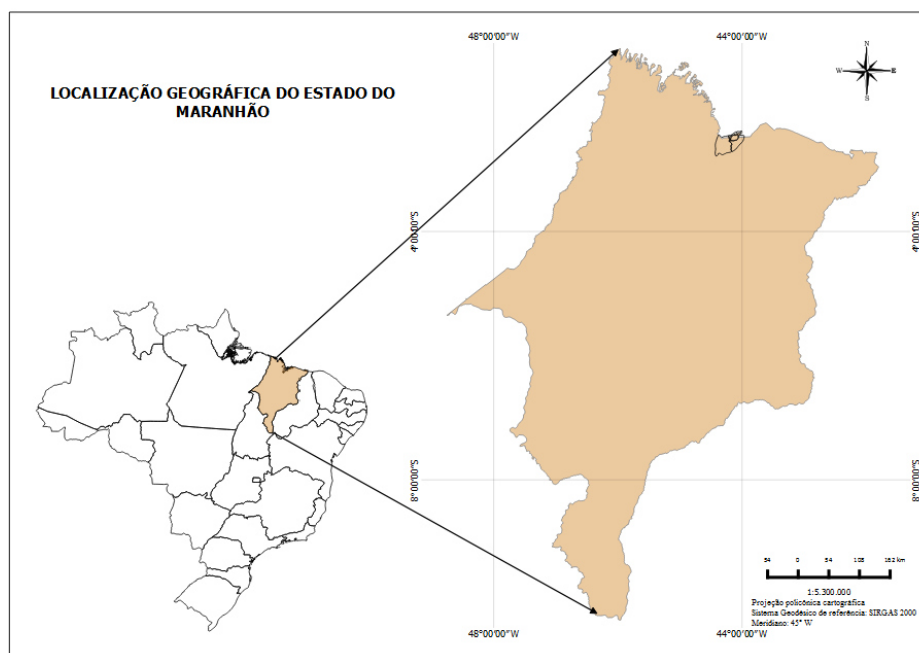


Figura 1. Localização geográfica do Estado do Maranhão

Os organoclorados (OCs) são substâncias orgânicas que possuem meia-vida longa nos solos, sedimentos, ar e biota, sendo por isso considerados poluentes orgânicos persistentes (POPs).⁶ São bioacumulativos na cadeia alimentar, lipofílicos, possuem grande estabilidade físico-química, e não são voláteis à temperatura ambiente. Desde a década de 70 o uso dessas substâncias tem sido restringido em diversos países,⁷ e no Brasil, desde 1985 está proibida a sua utilização.^{8,9}

Os OCs consistem num grupo de substâncias altamente persistentes no ambiente por serem recalcitrantes, e por não participarem dos processos naturais de ciclagem dos nutrientes.¹⁰ Tais substâncias são consideradas, em sua maioria, inertes, de baixa

biodegradabilidade, alta toxicidade e elevada biossolubilidade em tecido lipídico. Sua alta estabilidade está relacionada às ligações carbono-cloro.¹⁰

Os OCs lançados no ambiente são adsorvidos por superfícies hidrofóbicas, como sedimentos, fixando-se também na matéria orgânica em suspensão (na água) ou ainda em solos com alto teor de carbono orgânico.¹¹

A granulometria de solos e sedimentos e os contaminantes estão intimamente relacionados. Se os contaminantes não estiverem adsorvidos nas partículas finas, estes ficarão mais disponíveis para os organismos aquáticos, que têm como via de contaminação as colunas d'água.¹² Além disso, por esse processo os contaminantes são facilmente carregados para outros locais. Em contrapartida, as partículas finas apresentam maior superfície de contato e assim têm a capacidade de reter os compostos orgânicos em maior quantidade e por maior tempo.¹³ Dessa forma, a distribuição de partículas e sua granulometria afetam muito a biodisponibilidade de poluentes tóxicos seja no sedimento, seja no solo.¹⁴

Os padrões de qualidade das águas são determinados de acordo com parâmetros que direta ou indiretamente são capazes de refletir sobre a presença efetiva ou potencial de substâncias poluentes que causem impactos sobre a biota.¹⁵

Objetivou-se neste trabalho realizar a classificação granulométrica e análises físico-químicas do solo e de águas subterrâneas em todo o Estado do Maranhão, em regiões que abrangem todos os tipos de solo. As áreas selecionadas foram aquelas cuja antropização é praticamente inexistente, tais como áreas de proteção ambiental, parques estaduais e nacionais, áreas indígenas, entre outras. Os valores de parâmetros físico-químicos analisados das águas subterrâneas foram comparados aos valores de referência da Resolução CONAMA nº 396/2008,¹⁶ e da Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde¹⁷ em relação aos impactos à saúde humana, no caso de ingestão das águas.

Esse estudo fornece uma ferramenta extremamente importante, pois foi realizado em áreas sem interferência antropogênica ou com interferência antropogênica desprezível. O objetivo final é que os resultados das análises sejam considerados como valores de referência de qualidade (VRQs) para solos e águas subterrâneas em todo o Estado do Maranhão. Tais valores poderão, pois, ser utilizados para novos trabalhos de monitoramento dos solos e águas subterrâneas maranhenses para verificar a necessidade de monitoramento dessas áreas de relevante interesse ecológico.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Seleção dos pontos de amostragem

As peculiaridades regionais foram verificadas, a fim de se definirem as estações de amostragem, tendo sido as áreas distribuídas de modo a representar estatisticamente a área geográfica de ocorrência de cada tipo de solo. Foi nessa vertente que as Unidades de Conservação e as Áreas Prioritárias à Conservação localizadas no Estado do Maranhão foram consideradas as regiões objeto do estudo. Nas Figuras 1 e 2, têm-se os mapas temáticos do Estado do Maranhão, apresentando os pontos de amostragem, considerando, respectivamente, as localizações das bacias hidrográficas e a tipologia dos solos amostrados.

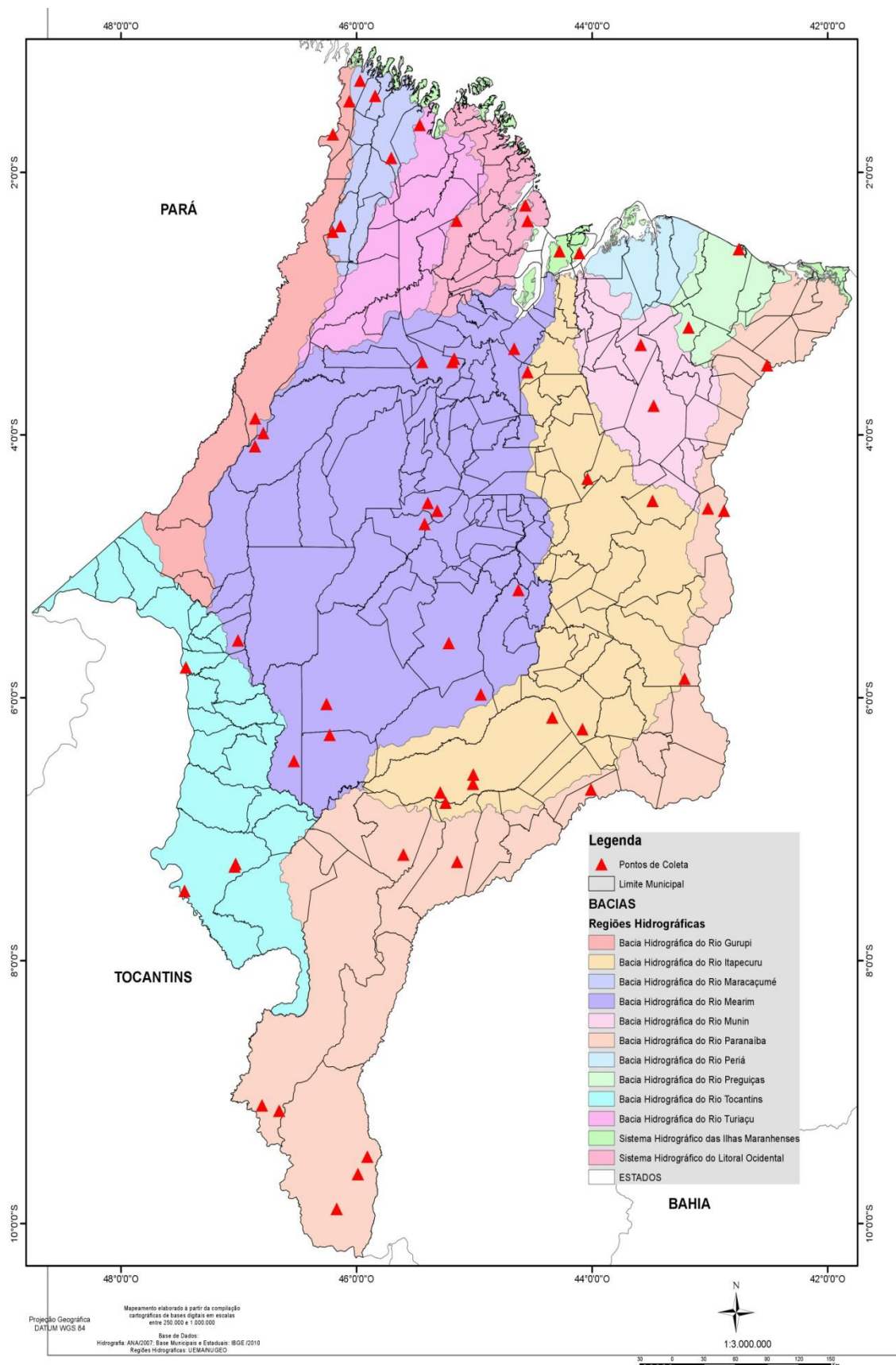


Figura 2. Mapa temático do Estado do Maranhão, Brasil, dos pontos de amostragem de acordo com as bacias hidrográficas que abrangem os solos coletados.

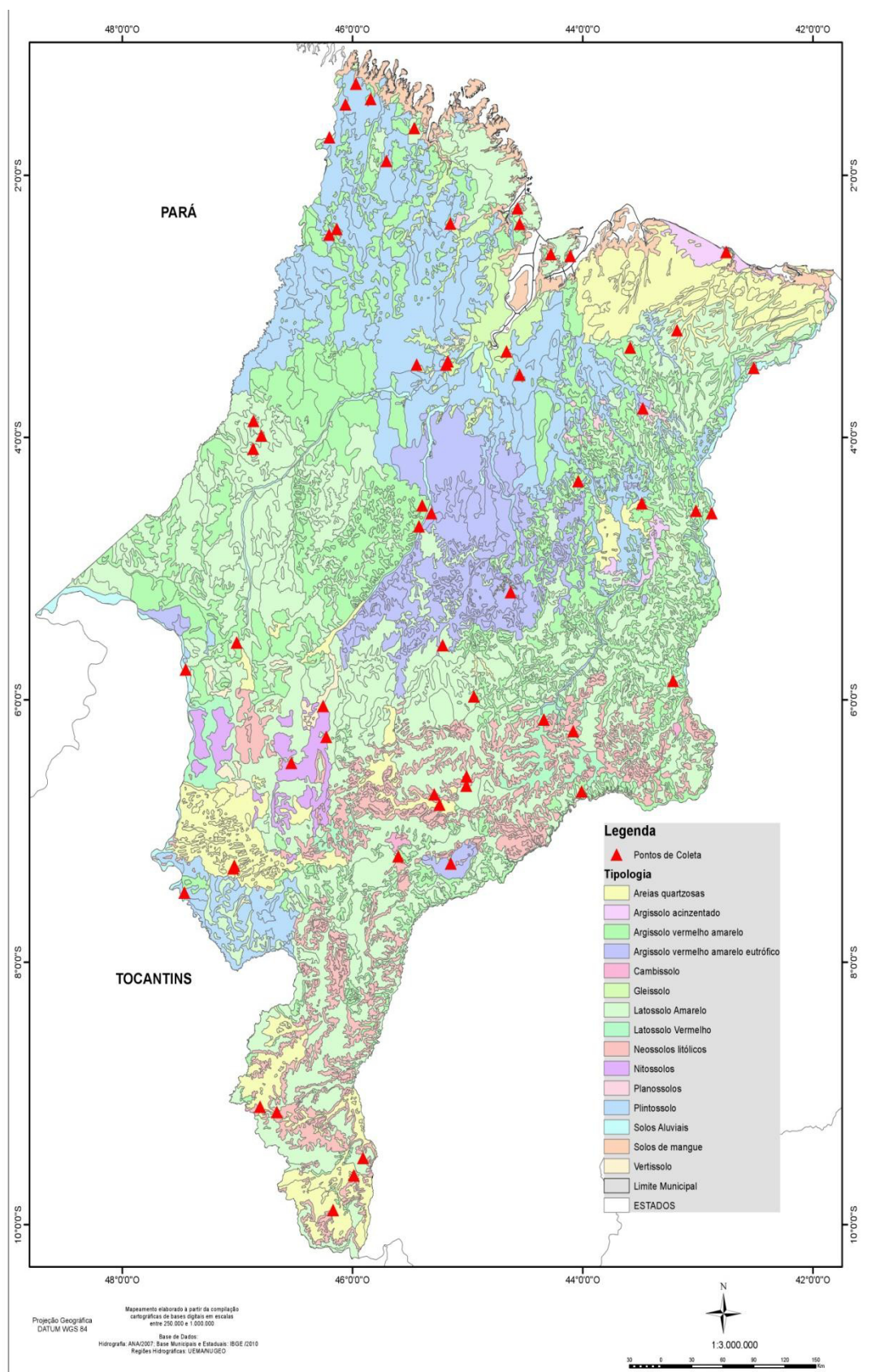


Figura 3. Mapa temático do Estado do Maranhão, Brasil, dos pontos de amostragem de acordo com a tipologia dos solos coletados.

2.2 Coleta e preservação das amostras de solo e água subterrânea

Os procedimentos de coleta, manuseio, preservação, acondicionamento e transporte das amostras ocorreram de acordo com as normas nacionais e internacionais, respeitando-se os prazos de validade.¹⁸

A amostra de solo coletada em cada estação foi sempre do tipo composta, formada por 10 subamostras, obtida na profundidade de 0-20 cm.¹⁹ As coordenadas geográficas e as altitudes dos pontos amostrais foram anotados, especificando-se o sistema geodésico de referência. Todo cuidado foi tomado, no sentido de evitar contaminação tanto na ocasião da coleta, quanto nos procedimentos de preservação e transporte. O período de coleta foi de julho a dezembro de 2014.

2.3 Análises granulométricas e físico-químicas do solo

Em relação às análises geomorfológicas, foram determinados a origem do solo (litologia), o relevo e o clima, de modo a se obter um conjunto de tipos de solo que representassem os compartimentos geomorfológicos, pedológicos, geológicos mais comuns das mesorregiões do Estado.

O solo foi preparado mediante secagem prévia, remoção dos fragmentos e pedras visíveis, trituração mecânica e peneiragem manual, a fim de garantir a homogeneidade da amostra. A granulometria foi determinada baseando-se no método da pipeta (lamoso) da fração menor de 0,062 mm, sendo verificado a porcentagem em silte, areia, argila e cascalho, além da matéria orgânica total, adaptado do manual da Embrapa.²⁰

Na caracterização físico-química, foram analisados os teores de matéria orgânica, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, sódio, alumínio, hidrogênio, além de bases trocáveis, capacidade de troca catiônica (CTC), valor de saturação de bases e potencial hidrogeniônico, de acordo com o manual de métodos de análise de solos da Embrapa.²⁰

2.4 Análise físico-químicas das águas subterrâneas

Foram avaliados, no momento da coleta das águas subterrâneas, os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, condutividade elétrica, potencial de oxirredução (ORP), oxigênio dissolvido (OD), turbidez, sólidos totais. Os dados foram coletados, com auxílio do equipamento multiparâmetro (HORIBA).²¹

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Localização e descrição das áreas amostradas

Esse estudo teve início com uma avaliação preliminar das áreas a serem amostradas, a qual exigiu diversas incursões nas diferentes mesorregiões maranhenses. O objetivo foi selecionar estações de amostragem o mais representativas possíveis de todos os relevos e tipologias de solos do Estado do Maranhão. Nas Tabelas 1 e 2 constam as informações dos pontos de amostragem de solos e águas subterrâneas, respectivamente, em áreas não antropizadas do Estado do Maranhão. O número inferior de pontos de amostragem para águas dá-se devido ao fato de que em muitas áreas amostradas para solos não havia exploração de aquíferos nas imediações.

Tabela 1. Localização e descrição dos pontos de amostragem para solos em áreas não antropizadas do Estado do Maranhão

AMOSTRAS/ PONTOS	COORDENADAS		LOCALIDADE	TIPO DE SOLO	UNIDADE DE RELEVO	BIOMA
	S	WO				
P1 Aldeias Altas	4°30'1.15"	43°29'10.40"	Estrada Povoado Santo Antônio	Argissolo	Patamar de Caxias	Cerrado
P2 Alto Parnaíba	9°53'21.4"	46°10'07.7"	Povoado Porto Alegre	Neossolo Quartz (AREIAS QUARTZOZAS)	Cabeceiras do Parnaíba	Cerrado
P3 Parque do Mirador	6° 47'45.2"	45°14'41.1"	Rio Itapecuru, Parque do Mirador	Gleissolo	Chapadas do Alto Itapecuru	Cerrado
P4 Carolina	7° 16'53.8"	47° 02'15.4"	Estrada para a Serra do Caboclo, Parque Nacional da Chapada das Mesas	Neossolo Quartz	Planos Arenosos de Riachão	Cerrado
P5 Mirador	6°43'7.2"	45°17'22.2"	Brejo Escuro, Parque do Mirador	Neossolo Quartz (areias quartzozas)	Chapadas do Alto Itapecuru	Cerrado
P6 PNLM	2°35'07.03"	42°45'13.3"	Vila Atins	Neossolo Quartz	Tabuleiros dos Lençóis	Cerrado Elevação 9m
P7 Alcântara	2°15'07.9"	44°33'56.1"	Estrada próxima ao Povoado Esperança	Argissolo Vermelho – amarelo distrófico	Tabuleiros Costeiros	Amazônia (Litoral)
P8 São Benedito do Rio Preto	3°18'50.1"	43°35'10.8"	Povoado Barra da Areia – APA Upaon-Açu	Plintossolo	Tabuleiros dos Lençóis Maranhenses Elevação: 94 m	Cerrado
P9 Ilha	2°36'51.04"	44° 6'22.77"	Bom Jardim, Juçatuba, São José de Ribamar	Argissolo Vermelho – amarelo distrófico	Tabuleiros Costeiros	Amazônia (Litoral)
P10 Carutapera	1°27'28.58"	46°3'44.10"	Povoado Sem Terra, Carutapera	Argissolo Vermelho – amarelo distrófico	Superfície do Gurupi	Amazônia (Litoral)

Fonte: Para parte dos Biomas: IBGE²²

Tabela 1. Continuação

AMOSTRAS/ PONTOS	COORDENADAS		LOCALIDADE	TIPO DE SOLO	UNIDADE DE RELEVO	BIOMA
	S	WO				
P11 Parnarama	5°51'07.04"	43° 12'48.05"	Povoado Coqueiro	Latossolo Amarelo	Tabuleiros do Parnaíba	Cerrado/ Caatinga
P12 Gov. Edson Lobão	5°46'02.0"	47° 27'03.3"	Povoado cachoeirinha, Governador Edson lobão	Neossolo Flúvico	Patamares de Porto Franco	Cerrado
P13 Paulo Ramos	4°31'00.5"	45°23'44.4"	Fazenda Varão	Argissolo Vermelho – amarelo distrófico	Plan. Dissecado Pindaré/ Grajáú	Amazônia
P14 Urbano Santos	3°10'50.04"	43°10'46.04"	Povoado Guaribas II	Latossolo	Tabuleiros dos Lençóis Maranhenses	Cerrado Elevação 91 m
P15 Timbiras	4°19'58.08"	44°02'21.04"	Povado Cavalo Morto	Argissolo Vermelho – amarelo distrófico	Planalto Dissecado do Itapecuru Elevação 79 m	Cerrado
P16 Tuntum	5°10'46.2"	44°37'28.4"	Povoado Arroz, Tuntum	Argissolo Vermelho – amarelo eutrófico	Plan. Dissecado Pindaré/ Grajáú	Cerrado
P17 Paulo Ramos	4°34'33.4"	45°18'55.6"	Fazenda SABESA, Paulo Ramos	Argissolo Vermelho – amarelo eutrófico	Plan. Dissecado Pindaré/ Grajáú	Amazônia
P18 Loreto	7°14'45.3"	45°08'45.9"	Estrada para Fazenda Santa Rita, Loreto	Luvissolo/ Argissolo	Tabuleiros do Balsas	Cerrado
P19 São Raimundo das Mangabeiras	7° 11'26.9"	45°36'7.6"	Assentamento Bacuri, São Raimundo das Mangabeiras	Cambissolo	Tabuleiros do Balsas	Cerrado
P20 Santa Quitéria	3° 28'08.02"	42°30'45.5"	Povoado Seringa	Solo aluvial	Vãos do Parnaíba Elevação 24 m	Cerrado/ Caatinga

Fonte: Para parte dos Biomas: IBGE²²

Tabela 1. Continuação

AMOSTRAS/ PONTOS	COORDENADAS		LOCALIDADE	TIPO DE SOLO	UNIDADE DE RELEVO	BIOMA
	S	WO				
P21 Anajatuba	3°20'38.3"	44°39'39.4"	Povoado Bom Princípio, Anajatuba	Gleissolo	Baixada Maranhense	Amazônia (Pantanal)
P22 Penalva	3°25'06.4"	45°10'15.4"	Povoado Pedra, Monção	Gleissolo	Baixada Maranhense	Amazônia (Pantanal)
P23 Alcântara	2°22'11.3"	44°32'54.1"	Povoado Baixa Grande	Latossolo Amarelo	Tabuleiros Costeiros	Amazônia (Litoral)
P24 Alto Parnaíba	9°29'31.0"	45°54'27.9"	Estrada para o Povoado Boqueirão, Campeira, Alto Parnaíba	Latossolo Amarelo	Chapadas do Alto Rio Parnaíba	Cerrado
P25 Balsas	9°05'58.4"	46°48'14.1"	Povoado Baixa Funda	Neossolo quartzarênico – areias quartzozas	Chapadas do Alto Parnaíba	Cerrado
P26 Luís Domingues	1°25'06.9"	45°50'29.7"	Município Luís Domingues	Argissolo	Superfície do Gurupi	Amazônia
P27 Ilha	2°36'00.1"	44°16'35.2"	Parque Estadual do Bacanga	Latossolo Amarelo	Tabuleiros Costeiros	Amazônia (Litoral)
P28 Rebio Gurupi	3°59'02.4"	46°47'34.4"	Município Bom Jardim	Latossolo Amarelo	Planalto Dissecado Pindaré Grajáú	Amazônia
P29 Boa Vista do Gurupi	1° 42'31.4"	46°12'16.1"	Conceição do Gurupi ou Conceição dos Panemas (Boa Vista do Gurupi)	Latossolo Amarelo	Superfície do Gurupi Elevação 91 m	Amazônia
P30 Sítio Novo	6°28'46.7"	46°31'57.5"	Povoado Nova Veneza, Sítio Novo	Latossolo vermelho-amarelo	Patamares de Porto Franco e Fortaleza dos Nogueiras	Cerrado

Fonte: Para parte dos Biomas: IBGE²²

Tabela 1. Continuação

AMOSTRAS/ PONTOS	COORDENADAS		LOCALIDADE	TIPO DE SOLO	UNIDADE DE RELEVO	BIOMA
	S	WO				
P31 Parque do Mirador	6°34'51.1"	45°00'28.9"	Estrada da Serra, Parque do Mirador, Mirador	Latossolo Vermelho - Amarelo	Chapadas do Alto Itapecuru	Cerrado
P32 Tuntum	5°12'19.5"	45°13'00.2"	Fazenda João Neto, Tuntum	Luvissolo/ Argissolo	Patamar Cabeceiras Mearim	Cerrado
P33 REBIO Gurupi	04° 05'9.3"	46°51'50.6"	Rio dos Bois Município Bom Jardim	Argissolo	Planalto Dissecado Pindaré Grajaú	Amazônia
P34 Cana Brava	5°34'52.1"	45°13'00.2"	Feijão Brabo- Barra do Corda	Latossolo Amarelo	Plan Dissecado Gurupi-Grajaú	Cerrado
P35 Mirador	6°08'48.4"	44°20'17.4"	Assentamento Santana, Mirador	Latossolo Vermelho	Patamar Cabeceiras do Mearim	Cerrado
P36 Formosa da Serra Negra	6°16'46.6"	46°13'45.5"	Fazenda Veneza, Formosa de Serra Negra	Nitossolo	Patam. de Porto Franco e Fortaleza dos Nogueiras	Cerrado
P37 Nova Iorque	6°41'40.3"	44°00'34.4"	MA 368, Nova Iorque	Argissolo Vermelho Amarelo	Chapada Alto Itapecuru	Cerrado
P38 Colinas	6° 14'09.6"	44°04'50.5"	Assentamento Boa Sorte, Colinas	Neossolo Litólico	Tabuleiro Médio Itapecuru	Cerrado

Fonte: Para parte dos Biomas: IBGE²²

Tabela 1. Continuação

AMOSTRAS/ PONTOS	COORDENADAS		LOCALIDADE	TIPO DE SOLO	UNIDADE DE RELEVO	BIOMA
	S	WO				
P39 Carolina	7° 15'45.5"	47°1'37.6"	Topo da Serra do Caboclo, Parque Nacional da Chapada das Mesas	Neossolo Litólico	Planos Aren. de Riachão	Cerrado
P40 Parque do Mirador	6°39'5.3"	45°00'37.7"	Estrada para a Serra, Parque do Mirador	Neossolo Litólico	Chapadas do Alto Itapecuru	Cerrado
P41 Balsas	9° 8'29.8"	46°39'28.7"	Estrada para o Povoado São Pedro	Neossolo Litólico	Vãos do Rio Parnaíba	Cerrado
P42 Alto Parnaíba	9°37'25.5"	45°59'22.8"	Estrada para o Povoado Consulta, Alto Parnaíba	Neossolo Litólico	Chapadas do Alto Parnaíba	Cerrado
P43 Chapadinha	3°46'40.90"	43°28'37.70"	Povoado Pau d'arco	Planossolo	Plan. Dissecado do Itapecuru	Cerrado
P45 Pinheiro	2°22'05.5"S	45° 09'04.8"	Povoado Cajazeiras, Pinheiro	Argissolo	Superfície de Bacabal	Amazônia (Pantanal)
P46 Cândido Mendes	1°53'22.6"	45°42'22.3"	Projeto De Assentamento Santa Helena, Cândido Mendes	Plintossolo	Superfície do Gurupi	Amazônia (Litoral)
P47 Carolina	7°28'03.1"	47°27'41.5"	Povoado Porto Alegre, Carolina	Plintossolo	Depressão do Rio Sereno	Cerrado
P48 Carutapera	1°18'06.3"	45°58'09.4"	Povoado Estiva- Carutapera	Plintossolo	Superfície do Gurupi	Amazônia (Litoral)

Fonte: Para parte dos Biomas: IBGE²²

Tabela 1. Continuação

AMOSTRAS/ PONTOS	COORDENADAS		LOCALIDADE	TIPO DE SOLO	UNIDADE DE RELEVO	BIOMA
	S	WO				
P49 Buritirana	0533'36.4"	4700.'23.6"	Município de Buritirana	Latossolo Amarelo	Planalto Dissecado Pindaré-Grajaú	Cerrado
P50 Caxias	4°33'30.01"	43°0'54.08"	Povoado Sapucaia, Caxias	Plintossolo	Tabuleiro Parnaíba	Cerrado
P51 Miranda do Norte	3°31'17.8"	44°32'53.1"	Vila Embratel- Miranda do Norte	Plintossolo	Superfície de Bacabal	Amazônia
P52 Monção	3°26'33.9"	45°26'38.14"	Povoado Pedra, Monção	Plintossolo	Superfície de Bacabal	Amazônia (Pantanal)
P53 REBIO	3°52'24.2"	46°51'43.3"	Município Centro Novo	Plintossolos	Superfície do Gurupi	Amazônia
P54 Turiaçu	1°38'24.2"	45°27'49.4"	Povoado Santa Terezinha	Latossolo	Superfície do Baixo Gurupi	Amazônia (Litoral)
P55 Marajá do Sena	4°40'34.1"	45°25'20.7"	Povoado Vertente- Marajá do Sena	Neossolos Flúvicos	Plan.Diss. Pind/Grajaú	Cerrado
P56 Caxias	4°34'34.61"	42°52'45.26"	Povoado São Miguel, Caxias	Solos Aluviais	Tabuleiros do Rio Parnaíba	Cerrado

Fonte: Para parte dos Biomas: IBGE²²

Tabela 1. Continuação

AMOSTRAS/ PONTOS	COORDENADAS		LOCALIDADE	TIPO DE SOLO	UNIDADE DE RELEVO	BIOMA
	S	WO				
P57 Grajaú	6°02'38.2"	46°15'22.9"	Estrada após o Povoado São Félix para o Rio Grajaú, Grajaú	Vertissolo	Pat P. Franco Fortaleza dos Nogueiras	Cerrado
P58 Centro do Guilherme	2°24'30.0"	46°08'12.7"	Quadra 35 Município Centro do Guilherme	Argissolo	Superfície do Gurupi	Amazônia
P59 Centro do Guilherme	2°27'09.0"	46°12'15.4"	Quadra 40 Município do Centro do Guilherme	Plintossolo	Superfície do Gurupi	Amazônia
P60 Monção	3° 35'15.1"	45°13'37.0"	Povoado de Monção	Plintosolo	Baixada Maranhense	Amazônia (Pantanal)

Fonte: Para parte dos Biomas: IBGE²²

Tabela 2. Localização e descrição dos pontos de amostragem para águas subterrâneas em áreas não antropizadas do Estado do Maranhão

AMOSTRAS	COORDENADAS		LOCALIDADE	PROFUNDIDADE (m)	BIOMA
	S	WO			
A1 São Luís	2°36'00.1"	44°16'35.2"	Comunidade Rio da Prata, Parque Estadual do Bacanga, São Luis	28	Amazônia (Litoral)
A2 Juçatuba	2°36'14.8"	44° 6'22.7"	Comunidade Bom Jardim, Juçatuba, São Luis	32	Amazônia (Litoral)
A3 Alcântara	2°22'09.7"	44°33'20.0"	Comunidade Baixa Grande, Alcântara	110	Amazônia (Litoral)
A4 Grajaú	6°08'39.5"	46°09'43.0"	Assentamento São Félix, Grajaú	180	Cerrado
A5 Formosa da Serra Negra	6°16'32.0"	46°13'32.2"	Fazenda Veneza, Formosa da Serra Negra	200	Cerrado
/A6 Sítio Novo	6°28'12.7"	46°31'43.8"	Nova Veneza, Sítio Novo	15	Cerrado
A7 Bacuri	7°11'50.9"	45°37'59.3"	Assentamento Bacuri	70	Amazônia (Litoral)
A8 Mirador	6°11'22.03"	44°20'31.4"	Assentamento Santana, Mirador	140	Cerrado
A9 Colinas	6°13'58.0"	44°03'22.0"	Assentamento Boa Sorte, Colinas	11	Cerrado
A10 Anajatuba	3°20'45.0"	44°38'57.0"	Povoado Perimirim, Anajatuba	8	Amazônia (Pantanal)
A11 Mirador	6°42'48.5"	45°17'50.2"	Povoado Brejo Escuro, Parque do Mirador	4	Cerrado
A12 Alto Parnaíba	9°51'08.9"	46°05'13.2"	Povoado Promissão, Alto Parnaíba	10	Cerrado
A13 Alto Parnaíba	9°48'12.9"	46°02'18.7"	Povoado Currálinho, Alto Parnaíba	12	Cerrado

Fonte: Para parte dos Biomas: IBGE²²

Tabela 2. Continuação

AMOSTRAS	COORDENADAS		LOCALIDADE	PROFUNDIDADE (m)	BIOMA
	S	WO			
A14 Alto Parnaíba	9°25'55.4"	45°56'16.0"	Povoado Boqueirão, Alto Parnaíba	10	Cerrado
A15 Balsas	9°08'25.4"	46°40'27.6"	Povoado São Pedro, Balsas, APA DA NASCENTE DO BALSAS	8	Cerrado
A16 Balsas	9°04'49.5"	46°51'40.3"	Povoado Baixa Funda, Balsas	5	Cerrado
A17 Carolina	7°22'30.1"	47°06'30.6"	Povoado São José dos Pereira, Carolina	11	Cerrado
A18 Carolina	7°24'42.8"	47°08'38.9"	Fazenda Mangabeira, Carolina	12	Cerrado
A19 Santa Quitéria	3°30'15.6"	42°32'27.5"	Povoado Seringa, Santa Quitéria	9	Cerrado/Caatinga
A20 São Benedito do Rio Preto	3°19'35.8"	43°33'47.4"	Residência particular, São Benedito do Rio Preto	64	Cerrado
A21 Timbiras	4°20'28.9"	44°02'00.8"	Povoado Lagarto, Timbiras	8	Cerrado
A22 Urbano Santos	3°08'31"	43°12'23"	Povoado Guaribas II, Urbano Santos	10	Cerrado
A23 Vila de Atins	2°35'03.4"	42°45'14.2"	Sítio Santo Inacio, Vila de Atins	5	Cerrado (Litoral)
A24 Bom Jardim	2°35'03.4"	46°52'07"	Residência em Povoado Rio dos Bois, Bom Jardim	10	Amazônia
A25 Centro do Guilherme	4° 24'30.7"	46°08'23.7"	Povoado Quadra 35, Centro do Guilherme	6	Amazônia
A26 Governador Edson Lobão	4° 24'30.7"	46°08'23.7"	Povoado N. Sra. Da Conceição, Governador Edson Lobão	20	Cerrado

Fonte: Para parte dos Biomas: IBGE²²

Os pontos amostrais apresentados na Tabela 1 encontram-se em áreas que compõem todos os biomas maranhenses: litoral, cerrado, caatinga, pantanal e amazônia. Nessas áreas, as paisagens são as mais variadas e nelas encontra-se uma grande diversidade litológica e biológica. A partir da definição desses pontos, foram encontradas áreas com possibilidade de se realizar coletas de águas subterrâneas em variadas profundidades, dependendo do lençol freático (Tabela 2). Foi possível encontrar áreas sem registro de atividade humana e com elevado potencial de preservação da biodiversidade. Essas áreas encontram-se distribuídas nas 21 microrregiões do Estado,²³ e nestas a fragilidade à contaminação com substâncias organocloradas foi avaliada.

3.2 Análise granulométrica

Os solos e sedimentos são considerados marcadores ecotoxicológicos de extrema importância, pois possuem a capacidade de acumular em suas partículas, elementos-traços, e levar ao longo do tempo, baixas concentrações desses elementos para as águas, sejam superficiais ou subterrâneas. Assim, quando contaminados, esse solos e sedimentos representam uma fonte em potencial de poluentes para o ambiente aquático.²⁴ Baseando-se nisso, torna-se necessária a análise da granulometria dos solos, a fim de apontar os mais suscetíveis a determinados contaminantes, como por exemplo metais pesados e substâncias organocloradas (OCs).

Na Tabela 3 tem-se a classificação dos solos nas regiões maranhenses amostradas, de acordo com a sua granulometria. A análise granulométrica quantifica o percentual de partículas em determinados tamanhos de massa, volume ou número de partículas do material a ser analisado. A classificação foi feita por meio do tamanho das partículas de acordo com o diâmetro (mm): argila (< 2); silte (2-62,5); areia muito fina (62,5-125); areia fina (125-250); areia média (250-500); areia grossa (500-1000); areia muito grossa (1000-2380); cascalho (>2380).²⁵

Esta análise é de suma importância nos estudos de transportes de sedimentos dentre outros.²⁴ A granulometria do solo e os contaminantes estão intimamente relacionados, as partículas finas como silte e argila, são mais propensas à adsorção de espécies químicas contaminantes.¹³ Dessa forma os solos das seguintes microrregiões possuem maior fragilidade à contaminação por OCs: Imperatriz (P12, P49), Chapadas das Mangabeiras (P18, P19), Baixada Maranhense (P20, P21, P45, P60), Gurupi (P28, P29, P33, P53), Chapadas do Alto Itapecuru (P38), Porto Franco (P39) e Alto Mearim e Grajaú (P16).

O teor de matéria orgânica e textura influenciam o comportamento dos OCs no ambiente, já que alteram a adsorção desses compostos ao material particulado do solo. Destaca-se que os compostos que estejam absorvidos à matéria orgânica do solo podem ser transportados para locais além de sua aplicação, ou até mesmo sua degradação pode ser dificultada.^{26,27}

Em relação a adsorção dos pesticidas OCs ao solo, a matéria orgânica é o constituinte mais importante pois influencia na sua biodisponibilidade. Os organoclorados dieldrin e endrin, por exemplo, são rapidamente adsorvidos às partículas do solo, e assim permanecem no local por vários anos. Assim, maiores teores destes pesticidas podem ser encontrados em solos com elevados teores de matéria orgânica.²⁸

Tabela 3. Classificação dos solos maranhenses não antropizados, segundo a sua granulometria

Amostra/Ponto de Coleta	ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS				% Matéria Orgânica Total	Classificação granulométrica	Classificação litológica
	% Cascalho	% Silte	% Argila	% Areia			
P1	0	22,41	6,686	70,9	12,29	Areia fina	Argissolo
P2	0	38,33	7,361	54,3	1,67	Areia muito fina	Neossolo Quartz (areias quartzozas)
P3	0	7,61	2,585	89,,8	13,42	Areia fina	Gleissolo
P4	0	28,38	3,431	68,19	1,11	Areia muito fina	Neossolo Quartz
P5	0	7,599	6,282	86,12	8,03	Areia fina	Neossolo Quartz (areias quartzozaz)
P6	0	3,646	1,651	94,7	2,38	Areia fina	Neossolo Quartz
P7	0	11,61	3,839	84,55	16,59	Areia muito fina	Argissolo Vermelho – amarelo distrófico
P8	0	24,46	9,047	66,49	14,43	Areia muito fina	Plintossolo
P9	0	20,64	7,777	71,59	4,13	Areia muito fina	Argissolo Vermelho – amarelo distrófico
P10	0	17,12	7,421	75,46	27,81	Areia média	Argissolo Vermelho – amarelo distrófico
P11	0	22,43	9,493	68,08	7,06	Areia muito fina	Latossolo Amarelo
P12	0	93,31	4,287	2,405	3,38	Silte fino	Neossolo Flúvico
P13	0	49,93	4,041	46,03	11,02	Areia muito fina	Argissolo Vermelho – amarelo distrófico
P14	0	8,369	4,576	87,05	19,01	Areia fina	Latossolo
P15	0	39,55	6,176	54,27	5,51	Areia muito fina	Argissolo Vermelho – amarelo distrófico
P16	0	57,62	9,136	33,25	4,10	Silte grosso	Argissolo Vermelho – amarelo distrófico
P17	0	27,82	9,276	62,9	12,27	Areia muito fina	Argissolo Vermelho – amarelo distrófico
P18	0	61,78	1,661	36,56	19,97	Silte grosso	Luvisolo/Argissolo
P19	0	8,849	17,35	73,8	6,42	Silte grosso	Csmbissolo
P20	0	61,55	37,18	1,267	33,86	Silte fino	Solo aluvial
P21	0	67,54	2,75	29,27	8,42	Silte grosso	Gleissolo
P22	0	22,42	2,479	75,1	15,52	Areia fina	Gleissolo
P23	0	24,23	3,691	72,08	14,79	Areia muito fina	Latossolo Amarelo
P24	0	1,712	1,812	96,48	6,81	Areia fina	Latossolo Amarelo
P25	0	6,855	4,949	88,2	1,91	Areia fina	Neossolo quartzarênico – areias quartzozas
P26	0	32,3	62,77	4,927	22,63	Areia muito fina	Argissolo
P27	0	10,93	5,641	83,43	2,99	Areia fina	Latossolo Amarelo
P28	0	9,467	84,61	5,922	30,23	Silte grosso	Latossolo Amarelo
P29	0	26,32	16,85	56,83	21,35	Silte grosso	Latossolo Amarelo
P30	0	1,248	3,535	95,22	3,93	Areia média	Latossolo vermelho-amarelo
P31	0	42,96	10,82	46,21	26,53	Areia muito fina	Latossolo vermelho-amarelo
P32	24,9	38,8	10,31	25,99	19,13	Areia fina	Luvisolo/Argissolo

Tabela 3. Continuação

Amostra/Ponto de Coleta	ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS				% Matéria Orgânica Total	Classificação granulométrica	Classificação litológica
	% Cascalho	% Silte	% Argila	% Areia			
P33	0	26,31	59,1	14,59	33,68	Silte grosso	Argissolo
P34	0	10,56	8,695	80,75	8,71	Areia fina	Latossolo Amarelo
P35	0	8,025	5,673	86,3	13,64	Areia fina	Latossolo Vermelho
P36	0	45,88	11,48	42,64	22,23	Areia muito fina	Nitossolo
P37	0	29,13	10,73	60,15	12,82	Areia muito fina	Argissolo vermelho amarelo
P38	0	67,46	8,849	23,69	21,56	Silte grosso	Neossolo Litólico
P39	0	47,93	16,14	35,93	8,11	Silte grosso	Neossolo Litólico
P40	0	6,649	3,713	89,64	12,84	Areia fina	Neossolo Litólico
P41	0	8,021	9,308	82,67	12,25	Areia muito fina	Neossolo Litólico
P42	0	6,942	4,375	88,68	11,02	Areia média	Neossolo Litólico
P43	0	36,44	6,922	56,64	4,27	Areia muito fina	Planossolo
P45	0	68,16	5,257	26,59	18,13	Silte grosso	Argissolo
P46	0	17,25	3,117	79,63	27,23	Areia fina	Plintossolo
P47	54,2	19,18	7,559	19,06	4,39	Areia média	Plintossolo
P48	0	16,91	5,743	77,35	26,83	Areia fina	Plintossolo
P49	0	66,02	24,4	9,584	5,6	Silte fino	Latossolo Amarelo
P50	0	35,83	5,71	58,46	3,13	Areia muito fina	Plintossolo
P51	77,62	8,936	2,546	10,9	14,80	Areia média	Plintossolo
P52	0	12,82	3,51	83,67	12,67	Areia fina	Plintossolo
P53	0	45,06	37,88	17,06	19,67	Silte médio	Plintossolo
P54	0	17,29	5,001	77,71	16,80	Areia muito fina	Latossolo
P55	0	24,05	6,758	69,19	16,63	Areia muito fina	Neossolos Flúvicos
P56	0	28,38	3,431	68,19	3,10	Areia muito fina	Solos aluviais
P57	0	42,71	34,92	22,37	25,60	Silte médio	Vertissolo
P58	0	58,91	34,13	6,963	11,43	Areia muito fina	Argissolo
P59	31,79	29,69	25,85	12,67	9,74	Areia fina	Plintossolo
P60	0	50,31	4,512	45,18	21,05	Silte médio	Plintossolo

3.3 Caracterização físico-químicas dos solos

A Tabela 4 apresenta os resultados das análises físico-químicas, para estabelecimento das características físico-químicas dos solos maranhenses. A matéria orgânica, o pH e a capacidade de troca iônica (CTC) influencia o destino final dos pesticidas.²⁹ Maiores teores de matéria orgânica foram encontrados nos solos das seguintes microorregiões: Coelho Neto (P1), Gerais de Balsas (P2, P24, P25, P41), Chapanhinha (P8), Codó (P15), Alto Mearim e Grajaú (P16, P36, P57), Chapadas das Mangabeiras (P18, P19), Itapecuru Mirim (P51) e Gurupi (P59). Pode-se afirmar, portanto, que tais áreas demonstram mais fragilidade no que tange à contaminação por adsorção no solo das substâncias organocloradas.

Os solos que possuem maior teor de matéria orgânica e argila em geral apresentam maior capacidade de troca catiônica (CTC), o que favorece a adsorção de algumas substâncias orgânicas poluentes aos colóides orgânicos e minerais, diminuindo assim a possibilidade de lixiviação e contaminação das águas subterrâneas.³⁰ Os solos que apresentam valores relativamente elevados de CTC, são os das microrregiões: Gurupi (P10), Alto Mearim e Grajaú (P16, P32, P36, P57), Chapada das Mangabeiras (P18), Chapadas do Alto do Itapecuru (P31, P38, P40), Chapadinha (P43), Baixada maranhense (P45), Itapecuru Mirim (P51), Pindaré (P55) e Caxias (P56). Portanto essas áreas apresentam elevada suscetibilidade à contaminação dos solos por moléculas polarizáveis que se encontram com carga positiva parcial, pois estas possuem propensão de serem adsorvidas por processos físico-químicos aos solos com elevada CTC, podendo ocorrer diversos impactos à microbiota presente nesse compartimento ambiental. Vale mencionar que alguns OCs são desreguladores endócrinos, capazes de alterar, principalmente, o caráter reprodutor de muitas espécies animais.³¹

Todos os solos amostrados apresentaram pH moderadamente ácido, o que é comum em áreas tropicais. Com a acidez em excesso há nocividade às plantas, pois aumenta a concentração de elementos tóxicos e diminuição da disponibilidade de nutrientes. Assim, para fins de exploração agrícola será importante a utilização da calagem para correção da acidez.³²

Por seu elevado teor de sódio (Na), o ponto P38 da microorregião Chapadas do Alto Itapecuru, em relação à análise da sua salinidade, pode ser considerado um solo sódico e salino. O sal não é mutagênico nem carcinogênico; entretanto, o excesso de Na pode acarretar efeitos ambientais adversos, como a degradação das propriedades físico-químicas do solo, e a qualidade das águas subterrâneas, além da diminuição do crescimento das plantas.³³ A salinização, nesse caso, não é de origem antrópica,³⁴ já que se trata de uma área de interferência humana praticamente desprezível.

Tabela 4. Resultados de análises das características químicas dos solos em áreas não antropizadas do Estado do Maranhão

AMOSTRA/ PONTOS	MO (g/dm ³)	pH CaCl ₂	P (mg/dm ³)	K	Ca	Mg	Na	BS	Al	H	CTC	Na/ CTC	Al/Al+BS	V
				(mmol/dm ³)								(%)		
P1	33	4,4	3,5	1,45	25	7,5	2,6	36,55	4,5	53,5	94,45	2,75	10,5	38,7
P2	43,2	3,6	5,1	1,3	3,5	0	2,3	7,1	0	34,5	41,6	5,5	0	17
P3	16,7	3,8	4,4	1,4	0	3,0	2,6	7	0	38	45	5,7	0	15,5
P4	7,4	3,7	4,7	1,3	0	5,0	2,4	8,7	0	34,4	43,1	5,5	0	20,2
P5	11,7	3,75	7,8	1,4	0	9,5	3	13,9	2,5	35,5	51,9	5,7	18,3	26,7
P6	16,7	4,25	2,50	1,25	0,3	0,2	2,65	4,42	0	39,9	44,3	5,99	0	10,0
P7	27	3,7	2	1,5	3,0	8,5	2,45	15,45	10,5	37	62,65	3,9	39,4	24,6
P8	39,1	4,70	3,45	2,00	1,6	1,0	4,00	8,65	0	39,9	48,5	8,24	0	17,8
P9	25	3,9	2	1	1,5	6,5	1,8	10,8	9,5	28,5	48,8	3,75	46,9	22,1
P10	39	5,0	2	1,85	39	25,5	3,15	69,5	0	32	101,6	3,1	0	68,35
P11	26	3,9	3	0,8	2	2,5	2,5	6,75	20	72	98,35	1,5	74,55	6,85
P12	15,6	5,16	8,75	2,30	0,7	0,8	4,30	8,10	0	15,9	24,0	17,9	0	33,7
P13	13,5	4,0	2	1,25	5	5	1,95	13,2	9	27	48,7	3,95	40,05	26,6
P14	29,6	4,96	3,90	1,55	1,2	0,8	3,60	7,15	0	25,6	32,8	10,9	0	21,8
P15	38,6	5,56	4,05	4,80	1,5	1,3	9,15	16,7	0	18,7	35,4	25,8	0	65,0
P16	24	4,2	2	5	63	26,5	8,15	102,65	0	49,5	152,35	5,35	0	67,4
P17	11	5,0	2	2,45	12	7,5	4,1	26,05	0	20	46,15	8,85	0	56,25
P18	58,6	5,2	35,2	8,4	129	10,5	13,6	161,5	0	18,1	179,6	7,5	0	89,9
P19	13,6	4,3	4,6	1,4	8,0	12	2,5	23,9	0	27,6	51,5	4,8	0	46,4
P20	25,8	4,63	7,45	6,30	6,4	4,5	11,5	28,8	0	69,3	98,1	11,6	0	29,3
P21	10,7	4,1	5,6	2,7	9,5	10,5	5,2	27,9	0	30,7	58,6	8,9	0	47,6
P22	18	4,4	7	2,2	13	8	3,65	26,95	1	25	52,65	7	3,35	51,15
P23	18	3,45	2	1,05	3	7	1,8	12,85	11	36,5	60,3	2,95	45,65	21,3
P24	138,6	3,6	3,3	1,3	0	6,0	2,4	9,7	4,25	30,4	44,35	5,5	30,5	21,8
P25	69,3	3,7	1,8	1,3	0	9,0	2,4	12,7	0	25	37,7	6,3	0	33,7
P26	21,5	4,50	8,60	1,80	1,9	2,4	5,30	11,5	2,0	34,1	47,6	11,1	5,54	24,1
P27	21,5	3,95	3	1,05	1,5	6,5	1,85	10,9	9	28	47,9	3,85	45,35	22,7
P28	22,3	3,65	3,60	2,00	0,6	0,6	5,30	8,60	4,2	64,7	77,5	6,84	33,0	11,0
P29	8,5	3,7	6,5	1,05	7,5	8,0	2,2	23,7	23	27	73,15	3	48,8	32,3
P 30	17,5	4,2	6,1	1,7	0	7,5	3,4	12,6	0	25	37,6	9	0	33,5
P31	46,8	3,7	1,3	1,5	2,0	2,0	2,6	8,1	18	90,1	116,2	2,2	68,9	6,9
P32	26	4,0	2	1,15	6,5	3,5	1,95	13,2	20	69,5	102,4	1,9	60	12,85
P33	25,2	3,82	4,25	2,10	0,5	0,6	5,90	9,15	3,0	58,7	70,9	8,31	24,7	12,8
P34	22,5	3,8	2	0,85	1,5	5,5	1,45	9,3	17	53	78,9	1,8	2	11,75

Tabela 4. Continuação

AMOSTRA/ PONTOS	MO (g/dm ³)	pH CaCl ₂	P (mg/dm ³)	K	Ca	Mg	Na	BS	Al	H	CTC	Na/ CTC	Al/Al+BS	V
				(mmol/dm ³)								(%)		
P35	12,4	3,45	5,9	1,8	5,0	8,5	3,3	18,6	0	27,7	46,3	7,1	0	40,1
P36	67,2	6,2	2,6	4	51,5	25	6,4	86,9	0	20,1	107	6	0	81,2
P37	15,4	3,6	2,2	1,6	0	13	3,3	17,9	13,5	21,1	52,5	6,2	43	34,1
P38	29,9	4,7	9,7	7,5	53,5	36	12,2	109,2	0	25	134,2	9	0	81,3
P39	19,8	5,0	1,4	4,5	43	17,5	7,4	72,4	0	27,7	100,1	7,3	0	72,3
P40	43,3	3,55	2,5	1,6	2,5	4,5	3,2	11,8	9,0	79,4	100,2	3,1	43,2	11,7
P41	30,4	3,5	8,8	1,6	0	5,5	3,2	10,3	5,0	66,6	81,9	3,7	32	12,5
P42	26	3,6	2,4	1,4	1,0	3,5	2,6	8,5	1,75	36,3	46,5	5,5	17	18,2
P43	18	4,7	2	3,25	19,5	9,5	5,4	37,7	0	33,5	71,2	7,65	0	52,95
P45	17,5	4,8	3	1,9	94,5	55,5	3,4	155,3	0	36	191,35	1,8	0	81,15
P46	25	3,7	2,5	0,95	12,5	6	1,8	21,3	7,5	38,5	67,05	2,65	25,2	31,75
P47	18,8	3,5	4,1	1,8	0	5,5	3,2	10,5	5,0	37,3	52,8	6	32,2	19,8
P48	20,5	4,4	2	1,35	13,5	7,5	2,4	24,7	9	28,5	61,95	3,8	24,55	39,9
P49	13,5	4,53	5,20	1,40	0,8	0,3	4,25	6,80	0,6	23,0	30,4	13,9	8,71	22,3
P50	14	4,4	2	1,25	17	7,5	2,4	28,15	3	29,5	60,45	4	8,9	46,6
P51	60,5	4,3	3	2,3	33,5	20,5	3,85	60,25	3,5	85	148,95	2,6	5,5	40,45
P52	26	3,6	3,5	0,95	2	3,5	1,75	8,15	21	58	87,2	1,95	72,25	9,3
P53	17,3	2,27	2,90	1,80	0,7	0,6	5,00	8,10	5,2	60,5	73,8	6,77	39,2	10,9
P54	13,5	4,1	2,5	0,95	11	2,5	1,7	16,1	6	31,5	53,2	3,05	27,5	30,1
P55	9	5,05	14	2,8	44,5	26,5	5	78,8	0	24	102,8	4,8	0	76,55
P56	11	5,95	29	2,4	54,5	11,5	4,1	72,5	0	14	86,65	4,7	0	83,7
P57	46,2	6,6	1,0	5,3	97,5	243	9	354,8	11	16,7	382,5	2,3	3	92,7
P58	21,8	4,00	5,80	1,70	0,8	0,5	4,90	7,90	2,2	36,8	46,9	10,4	21,7	16,8
P59	32,7	5,90	2,70	2,30	1,3	1,8	5,90	11,4	0	13,3	24,7	23,8	0	46,0
P60	15	4,3	2	2,85	18	13	4,65	38,5	4	30	71,9	6,45	8,35	53,6

MO = matéria orgânica; P = fósforo; K = potássio; Ca = cálcio; Mg = magnésio; Na = sódio; BS = bases solúveis; Al = alumínio; H = hidrogênio; CTC = capacidade de troca catiônica; V = valor de saturação de bases. Médias de duas repetições.

3.4 Caracterização físico-química das águas subterrâneas

A Tabela 5 apresenta os resultados das análises físico-químicas das águas subterrâneas realizadas no momento das coletas.

Tabela 5. Caracterização físico-química das águas subterrâneas de áreas não antropizadas do Estado do Maranhão

AMOSTRA	T (°C)	pH	O.D. (mg.L ⁻¹)	CONDUTIVIDADE (µS)	SDT (g.L ⁻¹)	SALINIDADE (%)	ORP (mΩ)
A1	30	4.6	23.24	0.245	0.123	0.11	124.5
A2	31.2	7.64	4.81	1.2	0.599	0.59	110
A3	27.65	4.97	20.10	0.052	0.034	0	374
A4	27.71	7.17	20,64	0.402	0.262	0.0	273
A5	30.10	7.50	16.15	0.275	0.179	0.01	240
A6	27.91	6.91	16.01	0.131	0.05	0.01	240
A7	29.23	5,65	13.83	0.046	0.030	0.00	343
A8	27.41	6.83	21.73	0.112	0.073	0.01	267
A9	26.92	6.75	6.82	0.622	0.398	0.03	252
A10	28.51	7.14	18.74	1.58	1.01	0.08	240
A11	25.83	4.87	12.97	0.178	0.116	0.01	305
A12	28.77	6.23	6.09	0.202	0.131	0.01	269
A13	23.16	5.87	8.85	0.191	0.124	0.01	212
A14	33.12	5.43	7.33	0.036	0.023	0.00	258
A15	25.81	5.1	6.54	0.028	0.018	0.00	267
A16	28.2	4.89	6.61	0.010	0.006	0.00	260
A17	30.6	6.86	9.93	0.261	0.169	0.01	264
A18	28.96	5.46	6.39	0.045	0.029	0.00	333
A19	33,01	7,18	38,35	0,929	0,595	0.05	442
A20	32,27	4,1	11,18	0,182	0,119	0.01	254
A21	28,5	4,1	6,63	0,154	0,023	0.01	329
A22	35,16	6,55	21,21	0,282	0,183	0.01	330
A23	32,11	4,57	21,54	0,185	0,12	0.01	250
A24	27,85	2,38	8,19	0,086	0,056	0	267
A25	25,92	2,32	6,43	0,235	0,153	0.01	436
A26	29,32	3,21	8,12	0,084	0,055	0	243

T = temperatura; pH = potencial hidrogeniônico; O.D = oxigênio dissolvido; SDT = sólidos dissolvidos totais; ORP = potencial de oxirredução.

Os resultados foram analisados em relação à qualidade das águas, comparando à atual legislação brasileira (Resolução CONAMA n°. 396/2008¹⁶ e Portaria n°. 2914/2011 do Ministério da Saúde¹⁷). De acordo com essa legislação, o pH das águas subterrâneas deve variar de 6 a 9,5. Do ponto de vista do consumo humano, estão fora do padrão

estabelecido na legislação de saúde brasileira, as águas das microrregiões: Aglomeração Urbana de São Luís (A1, A3), Litoral Ocidental Maranhense (A7), Chapada do Alto Itapecuru (A11), Gerais de Balsas (A13, A14, A15, A16), Porto Franco (A18), Chapadinha (A20), Codó (A21), Lencóis Maranhenses (A23), Pindaré (A24), Gurupi (A25) e Imperatriz (A26) (Tabela 5).

Os sólidos dissolvidos totais (SDT) consistem na soma nos teores de todos os minerais presentes na água³⁵, sendo que a medida de condutividade elétrica multiplicada por 0,55 fornece um valor estimado para SDT. De acordo com o padrão de potabilidade brasileiro, o valor máximo deste parâmetro é de 1000mg/l. Verificou-se, aqui, que todas as amostras de água apresentaram valores dentro do estabelecido, com exceção da microrregião da Baixada Maranhense (A10). O mesmo aconteceu para o parâmetro de oxigênio dissolvido (O.D), com exceção do ponto A2 da microrregião da Aglomeração Urbana de São Luís, que apresentou valor de 4,81 mg/L, sendo que no Brasil o valor de referência é de no mínimo 5 mg/L.¹⁷

A condutividade é uma medida direta da quantidade de sais dissolvidos na água, e indica se houve modificações na composição desta. O valor de referência, no Brasil, é de no máximo 0,5 $\mu\text{S.cm}^{-1}$. Estão fora do permitido para esse parâmetro de qualidade os pontos de amostragem das seguintes microrregiões maranhenses: Aglomeração Urbana de São Luís (A2), Chapadas do Alto Itapecuru (A9), Baixada Maranhense (A10) e Baixo Parnaíba Maranhense (A19). Entretanto, apenas valores acima de 100 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ podem indicar ambientes impactados com substâncias poluentes iônicas.³⁶

O potencial de oxirredução (ORP) consiste num processo químico em que a substância perde elétrons, resultando em radicais livres, tendo como causadores fatores externos como resíduos químicos.³⁷ O valor de referência, no Brasil, é de no máximo 500, logo todas as amostras de água analisadas apresentam valores dentro do estabelecido (Tabela 5).

3.5 Verificação da suscetibilidade dos ambientes às substâncias organocloradas de acordo com suas propriedades físico-químicas

Objetivando verificar a fragilidade dos solos e águas subterrâneas de todo Estado do Maranhão baseando-se nas análises realizadas, foram selecionadas para investigação as seguintes substâncias OCs: clorofenóis (2,6-diclorofenol; 2,4-diclorofenol; 2,3,6-triclorofenol; 2,3,5,6-tetraclorofenol; 2,3,4,6-tetraclorofenol); clorobenzenos (1,3-diclorobenzeno; 1,2-diclorobenzeno; 1,3,5-triclorobenzeno; 1,2,4-triclorobenzeno; 1,2,3,5-tetraclorobenzeno; 1,2,3,4-tetraclorobenzeno; 1,2,3-triclorobenzeno); pesticidas organoclorados (Endrin, Aldrin, Dieldrin, Heptacloro, DDT, Endosulfan). A seleção deu-se em virtude do usual aparecimento de resíduos desses OCs em águas superficiais e subterrâneas no Brasil³⁸ e em relação às substâncias listadas na Resolução CONAMA 420/09.⁹ Na Tabela 6 estão listadas algumas propriedades físico-químicas destas substâncias, que podem predizer seu comportamento nos compartimentos ambientais solo e água.

Tabela 6. Propriedades físico-químicas das substâncias cloradas selecionadas

COMPOSTOS	DT ₅₀ (solo)/ Dias	Log K _{oc}	Log K _{ow}
Aldrin	1825	7,67	6,5
Dieldrin	>730	6,67	6,2
Endrin	até 730	5,2	5,34
DDT	>5475	5,18	6,91
Heptacloro	438800-87600	4,34	5,44
Endosulfan	50	4,06	3,13
2,6-Diclorofenol	-	2,61	2,75
2,4-Diclorofenol	-	2,41	3,06
2,3,6-Triclorofenol	-	3,43	3,77
2,3,5,6-Tetraclorofenol	-	3,49	3,88
2,3,4,6-Tetraclorofenol	-	3,79	4,45
1,3-Diclorobenzeno	229	2,47	3,4
1,2-Diclorobenzeno	229	2,79	3,4
1,3,5-Triclorobenzeno	229	2,8-3,82	4,1
1,2,4-Triclorobenzeno	229	2,64-4,02	4,1
1,2,3-Triclorobenzeno	229	2,64-4,02	4,1
1,2,3,5-Tetraclorobenzeno	229	-	4,5
1,2,3,4 –Tetraclorobenzeno	229	3,5-4,8	4,5

Kow: coeficiente de partição octanol/água; DT₅₀: meia-vida; -: dado não encontrado

Fonte: Kow clorofenóis: PubChem Compound Database³⁹ Aldrin;⁴⁰ Dieldrin;⁴⁰ Endrin;⁴⁰ Heptacloro;⁴⁰ Endosulfan;⁴¹ log Kow, DT₅₀ solo dos clorobenzenos;⁴² DT₅₀ solo dos pesticidas.⁴³

O coeficiente de partição octanol-água, K_{ow}, indica o caráter lipofílico da molécula, e dessa forma permite que se verifique a acumulação em ambientes aquáticos e terrestres, já que considera-se que as interações lipofílicas podem ocorrer em ambientes que possuem alto teor de matéria orgânica.⁴¹ Substâncias que apresentam log K_{ow} > 3 apresentam maior tendência bioacumulativa.⁴⁴ Assim, como pode ser verificado na Tabela 6, os organoclorados aldrin, dieldrin, endrin, DDT, heptacloro, endosulfan, dentre os clorofenóis (2,4-diclorofenol, 2,3,6-triclorofenol, 2,3,4,6-tetraclorofenol) e

todos os clorobenzenos (1,3-diclorobenzeno; 1,2-diclorobenzeno; 1,3,5-triclorobenzeno; 1,2,4-triclorobenzeno; 1,2,3,5-tetraclorobenzeno; 1,2,3,4-tetraclorobenzeno; 1,2,3-triclorobenzeno), possuem propriedades lipofílicas e são bioacumulativos, e estes tem maior capacidade de interagir em solos com alto teor de matéria orgânica. Partindo dos resultados obtidos na Tabela 4, destacam-se os seguintes pontos de amostragem cujos solos apresentam teor de matéria orgânica total acima de 20%: Baixada Maranhense (P20, P60), Gurupi (P26, P28, P29, P33, P46, P48), Alto Mearim e Grajaú (P36, P57) e Chapadas do Alto Itapecuru (P38).

A persistência é normalmente medida pela meia-vida do composto, DT_{50} , solo, consistindo no período necessário para que 50% da concentração inicial no solo desapareça.⁴⁵ Baseando-se na classificação dos pesticidas como persistentes ou não, segundo os parâmetros brasileiros,⁴⁶ pode-se classificar o organoclorado endossulfan como medianamente persistente, os clorobenzenos como persistentes e os pesticidas aldrin, dieldrin, endrin, DDT e heptacloro como altamente persistentes.

Quando há maior quantidade de finos, ou seja, elevadas quantidades de silte e argila e menor de areia, denota-se uma possibilidade de se fixar contaminantes pelo processo físico-químico de adsorção, uma vez que partículas pequenas possuem áreas superficiais maiores.⁴⁷ Dessa forma, os solos dos seguintes pontos de amostragem podem estar mais propensos à elevada persistência dos OCs destacados: Imperatriz (P12, P49), Chapadas das Mangabeiras (P18, P19), Baixada Maranhense (P20, P21, P45, P60), Gurupi (P28, P29, P33, P53), Chapadas do Alto Itapecuru (P38) e Porto Franco (P39).

Os OCs com meia vida longa no solo e alto K_{ow} tendem a se acumular nos tecidos adiposos dos animais, impactando assim as cadeias tróficas.⁴⁸ O solo é de suma importância para toda a biodiversidade do planeta, pois influencia na cadeia alimentar e na qualidade das águas superficiais e subterrâneas. Daí decorre a importância da análise dos solos, do estudo da sua granulometria e de suas características físico-químicas, com o intuito de ponderar sobre a fragilidade dos ecossistemas que compõem esse solos, frente às substâncias orgânicas poluentes, como é o caso dos OCs.

Os dados levantados neste estudo podem apontar os microambientes do Estado do Maranhão que necessitam de um cuidado maior, baseado em um monitoramento mais específico em relação a esses e outros contaminantes orgânicos. Este trabalho proporcionou também um completo embasamento para o surgimento de outros trabalhos, no sentido de que sejam produzidos documentos de referência para toda a região.

REFERÊNCIAS

- (1) Ribas, P. P.; Matsumura, A. T. S. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. *Revista Liberato*, **2009**, 10, 149-158.
- (2) Peltzer, P. M.; Lajmanovich, R. C.; Attademo, A. M.; Beltzer, A. H. Anuran diversity across agricultural pond in Argentina. *Biodiversity and Conservation*, **2006**, 15, 3499-3513.
- (3) Favero, S.; Souza, E. M.; Matias, R. Ecotoxicidade do paration metílico e glifosato para *Poecilia reticulata* (PISCES: POECILIIDAE) em laboratório. *Ensaio e Ciência*, **2005**, 9, 315-324.

- (4) Domingues, M. R.; Bernardi, M. R.; Ono, E. Y. S.; Ono, M. A. Agrotóxicos: risco à saúde do trabalhador rural. *Revista de Ciências Biológicas e da Saúde*, **2004**, Londrina, 25, 45-54.
- (5) Ecologus, *Relatório Ambiental da Operação de Dragagem de manutenção do Terminal Ponta da Madeira*, São Luís, **2006**.
- (6) Pazi, I., Kucuksezgin, F., Gonul, L. T., Distribution and sources of organochlorinated contaminants in sediments from Izmir Bay (Eastern Aegean Sea). *Mar. Pollut. Bull.*, **2011**, 62, 1115–1119.
- (7) Alves, M. I. R.; Filho, N. R. A.; Oliveira, L. G.; Furtado, S. T. F. Avaliação da Contaminação por Pesticidas Organoclorados em Recursos Hídricos do Estado de Goiás. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, **2010**, 15, 67-74.
- (8) Carlos, E. A.; Alves, R. D.; Queiroz, M. E. L. R.; Neves, A. A. J. B. Simultaneous determination of the organochlorine and pyrethroid pesticides in drinking water by single drop microextraction and gas chromatography. *Chemical Society*, **2013**, 24, 1217-1227.
- (9) CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. CONAMA. Resolução nº 420 de 28 de dezembro de 2009. Brasília, **2009**, publicada no Diário Oficial da União de 30 de Dezembro de 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf>. Acesso em: 13 de junho de 2015.
- (10) Lanças, F. M.; De Sá, O. R.; Galhiane, M. S.; Rissato, S. R.; *Chromatographia*, **1996**, 43, 663.
- (11) Froehner, S., Furukawa, W., Martins, R. F. e Errera, M. R., Water remediation by adsorption of phenol onto hydrophobic modified clay, *Water Air Soil Pollution*, **2009**, 199, 107-113.
- (12) Citeau, L. Transfert sols-eaux-plantes de micropolluant: état des connaissances et application aux eaux de ruissellement urbaines. Rapport Final. INRA Versailles pour le compte de l'Agence de l'Eau Seine Normandie, **2006**, 132 p.
- (13) Mozeto, A. A.; Zagatto, P. A. Introdução de Agentes Químicos no Ambiente. In: ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (Org.) *Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações*. **2008**, São Carlos: Rima, **2006**. 15-38.
- (14) Mehler, W. T.; Li, H.; Pang, B. S.; Lydy, M. J.; You, J. Bioavailability of Hydrophobic Organic Contaminants in Sediment with Different Particle-Size Distributions. *Arch Environ Contam Toxicol*, **2011**, 61, 74-82.
- (15) Tundisi, J. G. Represas como sistemas complexos: teoria, aplicações e perspectivas para usos múltiplos. In *Ecologia de represas: estrutura, funções e aspectos sociais*. Henry R. editor. São Paulo:FAPESP/FUNDIRIO, **1999**, pp 19-38.

- (16) BRASIL Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *RESOLUÇÃO CONAMA nº 396*, de 3 de abril de **2008**, Seção 1, 64-68.
- (17) BRASIL. Ministério da saúde. *Portaria n. 2914*, de 12 de dezembro de **2011**. Diário Oficial da União, Brasília, p. 39.
- (18) COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. *Guia Nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos*. Orgs. Carlos Jesus Brandão et al., **2011**. São Paulo: CETESB; Brasília:ANA.
- (19) Chitolina, J. C.; Prata, F.; Silva, F. C.; et al. Amostragem de solo para análises de fertilidade, de manejo e de contaminação. In EMBRAPA. *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. Brasília, Embrapa, **2009**, pp 23 – 55.
- (20) Donagema, G. K. et al. *Manual de métodos de análise de solos*. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, **2011**, 230 p, ISSN 1517-2627.
- (21) Valle Jr, R. F. do.; Abdala, V. L.; Guidolini, J. F.; Siqueira, H. E.; Cândido, H. G. Diagnostico temporal e espacial da qualidade das águas superficiais do Rio Uberaba – MG. *Caminhos de Geografia*, **2013**, 14, 01/45-11.
- (22) IBGE, <http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/uf.php?lang=&coduf=21&search=maranhao>. Acesso em 20 de Setembro de 2014.
- (23) Enciclopédia dos municípios Maranhenses. Disponível em: <http://www.imesc.ma.gov.br/>. Acesso em 25 de out. de 2015.
- (24) Nizoli, E. C.; Silva, W. L. O papel dos sulfetos volatizados por acidificação no controle do potencial de biodisponibilidade de metais em sedimentos contaminados. *Rev. Química Nova*, **2009**, 32, 365-372.
- (25) Percival, J. B.; Lindsay, P. J. “Measurement of physical properties of sediments”, In *Manual of physico-chemical analysis of aquatic sediments*. Ed. por Mudroch, A.; Azcue, J. M. e Mudroch, P., CRC Press, Nova Iorque, **1997**. 20-34.
- (26) Blessing, A. (ed). *Pesticides and water quality—principles, policies and programs. Purdue Pesticide Programs*. **2001**. Purdue University Cooperative Extension Service. Disponível em: <<http://www.btny.purdue.edu>>. Acesso em: 15 agosto. 2015.
- (27) Kerle, E.A.; Jenkins, J.J.; Vogue, P.A. *Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection*. **1996**. Oregon State University Extension Service. Disponível em: <http://wellwater.oregonstate.edu>. Acesso em: 09 set. 2015.
- (28) GEF-GLOBAL ENVIREMENT FACILITY - *Persistent Organic Pollutants (POPs)*. Disponível em <[http:// www.moldovapops.md/?id=17&lang=eng](http://www.moldovapops.md/?id=17&lang=eng)>. Acesso em 16 set. **2015**.

- (29) Spadotto, C. A. Screening method for assessing pesticide leaching potential. *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, Curitiba, **2002**, 12, 69-78.
- (30) Rosa, A. H.; Fraceto, L. F.; Carlos, V. M. Meio ambiente e sustentabilidade. 1. ed. Porto Alegre-RS: Editora Bookman, **2012**. 412p
- (31) Mckinlay R.; Plant J. A.; Bell J. N. B, Voulvoulis N. *Endocrine disrupting pesticides: Implications for risk assessment. Env International* **2008**, 34, 168-183.
- (32) Silva, V. ; Motta, A. C. V. ; Melo, V. F. ; Lima, V. C.. Variáveis de acidez em função da mineralogia da fração argila do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, **2008**. 32, 551-560.
- (33) Qadir, M.; Steffens, D.; Yan , F.; Schubert , S. 2003. Sodium Removal from a Calcareous Saline-Sodic Soil through Leaching and Plant Uptake During Phytoremediation. *Land Degradation and Development*. **2003**, 14, 301-307.
- (34) Munns, R. *The impact of salinity stress*. Plantstress. Virtual article. Disponível em: http://www.plantstress.com/Articles/salinity_i/salinity_i.htm. Acesso em: 26 jun. **2015**.
- (35) Santos, A. C. Noções de Hidroquímica. In: Hidrologia: *Conceitos e aplicações*. Fortaleza: CPRM/LABHID-UFPE, **1997**.
- (36) CETESB. Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo. Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem. São Paulo, **2009**.
- (37) Corcovia, J. A.; Celligoi, A. Avaliação Preliminar da Qualidade da Água Subterrânea no Município de Ibiporã-PR. REA – Revista de estudos ambientais (Online). **2012**, 14, 39-48.
- (38) Song, H., Carraway, E. R. Catalytic hydrodechlorination of chlorinated ethenes by nanoscale zero-valent iron. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2008**, 78, 53-60.
- (39) PubChem Compound Database, <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound>. Acesso em 10 de agost. de **2015**.
- (40) Fernícola, N. A. G. G. de.; Oliveira, S de S. (Coord.). Poluentes Orgânicos Persistentes POPs. *Série Caderno de Referências Ambiental*. **2002**. CRA 13: 19-383.
- (41) Milhome, M. A. L.; Sousa, D. de O. B. de.; Lima, F. de A. F.; Nascimento, R. F. do. Avaliação do potencial de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas aplicados na agricultura do Baixo Jaguaribe, CE. *Eng. Sanit. Amb.*, **2009**. 14, 363-372.
- (42) Mackay, D.; Ma, K.C.; Lee, S. C.; Shiu, W. Y. *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. New York: Taylor e Francis Group, **2012**, X.

(43) Melo, R. F. de ; Brito, L. T. de L. ; Giongo, V. ; Angelotti, A. ; Miguel, A. A. Pesticidas e seus impactos no ambiente. In *Impactos ambientais causados pela agricultura no Semiárido brasileiro*. Brito, L. T. de L.; Melo, R. de M.; Giongo V.. (Org.). Petrolina, PE: Embrapa Semiárido, **2010**, pp 101-136.

(44) Barceló, D.; Hennion, M. C. *Trace determination of pesticides and their degradation products in water, techniques and instrumentation in analytical chemistry*. New York: Elsevier, **1997**. 19.

(45) Pessoa, M. C. P. Y.; Ferracini, V. L.; Chaim, A.; Scramin, S. *Software AGROSCRE – Apoio a avaliação de tendência de transporte de princípios ativos de agrotóxicos*. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, 24 p, 2004.

(46) Roberts, T. R. Assessing the environmental fate of agrochemicals. *J. Environ. Sci. Health*, **1996**, Part B, 31, 325-335.

(47) CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo, **2007**. *Série Relatórios*, Anexo II. Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos.

(48) PANNA-Pesticide Action Network North America. *Physical Properties of Pesticides*. Disponível em: <http://www.pesticideinfo.org/Docs/ref_waterair1.html> Acesso em: 08 abril, 2015.

ANEXO A

NORMAS DA REVISTA (artigo 1)


**AGRICULTURE, ECOSYSTEMS &
ENVIRONMENT**

ELSEVIER An International Journal for Scientific Research on the Interaction Between Agroecosystems and the Environment

GUIDE FOR AUTHORS

.

INTRODUCTION

Agriculture, Ecosystems and Environment deals with the interface between agriculture and the environment. Preference is given to papers that develop and apply interdisciplinarity, bridge scientific disciplines, integrate scientific analyses derived from different perspectives of agroecosystem sustainability, and are put in as wide an international or comparative context as possible. It is addressed to scientists in agriculture, food production, agroforestry, ecology, environment, earth and resource management, and administrators and policy-makers in these fields.

The journal regularly covers topics such as: ecology of agricultural production methods; influence of agricultural production methods on the environment, including soil, water and air quality, and use of energy and non-renewable resources; agroecosystem management, functioning, health, and complexity, including agro-biodiversity and response of multi-species ecosystems to environmental stress; the effect of pollutants on agriculture; agro-landscape values and changes, landscape indicators and sustainable land use; farming system changes and dynamics; integrated pest management and crop protection; and problems of agroecosystems from a biological, physical, economic, and socio-cultural standpoint.

Article structure
Subdivision - numbered sections

Divide your article into clearly defined and numbered sections. Subsections should be numbered 1.1 (then 1.1.1, 1.1.2, ...), 1.2, etc. (the abstract is not included in section numbering). Use this numbering also for internal cross-referencing: do not just refer to 'the text'. Any subsection may be given a brief heading. Each heading should appear on its own separate line.

Introduction

State the objectives of the work and provide an adequate background, avoiding a detailed literature survey or a summary of the results.

Results

Results should be clear and concise.

Discussion

This should explore the significance of the results of the work, not repeat them. A combined Results and Discussion section is often appropriate. Avoid extensive citations and discussion of published literature.

Conclusions

The main conclusions of the study may be presented in a short Conclusions section, which may stand alone or form a subsection of a Discussion or Results and Discussion section.

Appendices

If there is more than one appendix, they should be identified as A, B, etc. Formulae and equations in appendices should be given separate numbering: Eq. (A.1), Eq. (A.2), etc.; in a subsequent appendix, Eq. (B.1) and so on. Similarly for tables and figures: Table A.1; Fig. A.1, etc.

Essential title page information

- **Title.** Concise and informative. Titles are often used in information-retrieval systems. Avoid abbreviations and formulae where possible.
- **Author names and affiliations.** Please clearly indicate the given name(s) and family name(s) of each author and check that all names are accurately spelled. Present the authors' affiliation addresses (where the actual work was done) below the names. Indicate all affiliations with a lower-case superscript letter immediately after the author's name and in front of the appropriate address. Provide the full postal address of each affiliation, including the country name and, if available, the e-mail address of each author.
- **Corresponding author.** Clearly indicate who will handle correspondence at all stages of refereeing and publication, also post-publication. **Ensure that the e-mail address is given and that contact details are kept up to date by the corresponding author.**
- **Present/permanent address.** If an author has moved since the work described in the article was done, or was visiting at the time, a 'Present address' (or 'Permanent address') may be indicated as a footnote to that author's name. The address at which the author actually did the work must be retained as the main, affiliation address. Superscript Arabic numerals are used for such footnotes.

Abstract

A concise and factual abstract is required. The abstract should state briefly the purpose of the research, the principal results and major conclusions. An abstract is often presented separately from the article, so it must be able to stand alone. For this reason,

References should be avoided, but if essential, then cite the author(s) and year(s). Also, non-standard or uncommon abbreviations should be avoided, but if essential they must be defined at their first mention in the abstract itself.

Optional graphical abstract

A Graphical abstract is optional and should summarize the contents of the paper in a concise, pictorial form designed to capture the attention of a wide readership online. Authors must provide images that clearly represent the work described in the paper. Graphical abstracts should be submitted with a caption. Supply captions separately, not attached to the graphical abstract. A caption should comprise a brief title (**not** on the graphical abstract itself). Graphical abstracts should be submitted as a separate file in the online submission system. Maximum image size: 400 600 pixels (h w, recommended size 200 500 pixels). Preferred file types: TIFF, EPS, PDF or MS Office files. See <http://www.elsevier.com/graphicalabstracts> for examples.

Highlights

Highlights are mandatory for this journal. They consist of a short collection of bullet points that convey the core findings of the article and should be submitted in a separate editable file in the online submission system. Please use 'Highlights' in the file name and include 3 to 5 bullet points (maximum 85 characters, including spaces, per bullet point). See <http://www.elsevier.com/highlights> for examples.

Keywords

Immediately after the abstract, please provide 4-6 keywords, using American spelling and avoiding general and plural terms and multiple concepts (avoid, for example, 'and', 'of'). Be sparing with abbreviations: only abbreviations firmly established in the field may be eligible. These keywords will be used for indexing purposes.

Acknowledgements

Collate acknowledgements in a separate section at the end of the article before the references and do not, therefore, include them on the title page, as a footnote to the title or otherwise. List here those individuals who provided help during the research (e.g., providing language help, writing assistance or proof reading the article, etc.).

Footnotes

Footnotes should be used sparingly. Number them consecutively throughout the article. Many word processors can build footnotes into the text, and this feature may be used. Otherwise, please indicate the position of footnotes in the text and list the footnotes themselves separately at the end of the article. Do not include footnotes in the Reference list.

Artwork

Electronic artwork General points

- Make sure you use uniform lettering and sizing of your original artwork.
- Embed the used fonts if the application provides that option.
- Aim to use the following fonts in your illustrations: Arial, Courier, Times New Roman, Symbol, or use fonts that look similar.
- Number the illustrations according to their sequence in the text.
- Use a logical naming convention for your artwork files.
- Provide captions to illustrations separately.
- Size the illustrations close to the desired dimensions of the published version.
- Submit each illustration as a separate file.

A detailed guide on electronic artwork is available on our website:

<http://www.elsevier.com/artworkinstructions>.

You are urged to visit this site; some excerpts from the detailed information are given here.

Formats

If your electronic artwork is created in a Microsoft Office application (Word, PowerPoint, Excel) then please supply 'as is' in the native document format.

Regardless of the application used other than Microsoft Office, when your electronic artwork is finalized, please 'Save as' or convert the images to one of the following formats (note the resolution requirements for line drawings, halftones, and line/halftone combinations given below):

EPS (or PDF): Vector drawings, embed all used fonts.

TIFF (or JPEG): Color or grayscale photographs (halftones), keep to a minimum of 300 dpi.

TIFF (or JPEG): Bitmapped (pure black & white pixels) line drawings, keep to a minimum of 1000 dpi. TIFF (or JPEG): Combinations bitmapped line/half-tone (color or grayscale), keep to a minimum of 500 dpi.

Please do not:

- Supply files that are optimized for screen use (e.g., GIF, BMP, PICT, WPG); these typically have a low number of pixels and limited set of colors;
- Supply files that are too low in resolution;
- Submit graphics that are disproportionately large for the content.

Color artwork

Please make sure that artwork files are in an acceptable format (TIFF (or JPEG), EPS (or PDF), or MS Office files) and with the correct resolution. If, together with your accepted article, you submit usable color figures then Elsevier will ensure, at no additional charge, that these figures will appear in color online (e.g., ScienceDirect and other sites) regardless of whether or not these illustrations are reproduced in color in the printed version. **For color reproduction in print, you will receive information**

regarding the costs from Elsevier after receipt of your accepted article. Please indicate your preference for color: in print or online only. For further information on the preparation of electronic artwork, please see <http://www.elsevier.com/artworkinstructions>.

Figure captions

Ensure that each illustration has a caption. Supply captions separately, not attached to the figure. A caption should comprise a brief title (**not** on the figure itself) and a description of the illustration. Keep text in the illustrations themselves to a minimum but explain all symbols and abbreviations used.

Tables

Please submit tables as editable text and not as images. Tables can be placed either next to the relevant text in the article, or on separate page(s) at the end. Number tables consecutively in accordance with their appearance in the text and place any table notes below the table body. Be sparing in the use of tables and ensure that the data presented in them do not duplicate results described elsewhere in the article. Please avoid using vertical rules.

References

Citation in text

Please ensure that every reference cited in the text is also present in the reference list (and vice versa). Any references cited in the abstract must be given in full. Unpublished results and personal communications are not recommended in the reference list, but may be mentioned in the text. If these references are included in the reference list they should follow the standard reference style of the journal and should include a substitution of the publication date with either 'Unpublished results' or 'Personal communication'. Citation of a reference as 'in press' implies that the item has been accepted for publication.

Reference links

Increased discoverability of research and high quality peer review are ensured by online links to the sources cited. In order to allow us to create links to abstracting and indexing services, such as Scopus, CrossRef and PubMed, please ensure that data provided in the references are correct. Please note that incorrect surnames, journal/book titles, publication year and pagination may prevent link creation. When copying references, please be careful as they may already contain errors. Use of the DOI is encouraged.

Web references

As a minimum, the full URL should be given and the date when the reference was last accessed. Any further information, if known (DOI, author names, dates, reference to a source publication, etc.), should also be given. Web references can be listed separately (e.g., after the reference list) under a different heading if desired, or can be included in the reference list.

References in a special issue

Please ensure that the words 'this issue' are added to any references in the list (and any citations in the text) to other articles in the same Special Issue.

Reference management software

Most Elsevier journals have a standard template available in key reference management packages. This covers packages using the Citation Style Language, such as Mendeley (<http://www.mendeley.com/features/reference-manager>) and also others like EndNote (<http://www.endnote.com/support/enstyles.asp>) and Reference Manager (<http://refman.com/downloads/styles>). Using plug-ins to word processing packages which are available from the above sites, authors only need to select the appropriate journal template when preparing their article and the list of references and citations to these will be formatted according to the journal style as described in this Guide. The process of including templates in these packages is constantly ongoing. If the journal you are looking for does not have a template available yet, please see the list of sample references and citations provided in this Guide to help you format these according to the journal style.

If you manage your research with Mendeley Desktop, you can easily install the reference style for this journal by clicking the link below: <http://open.mendeley.com/use-citation-style/agriculture-ecosystems-and-environment>.

When preparing your manuscript, you will then be able to select this style using the Mendeley plug-ins for Microsoft Word or LibreOffice. For more information about the Citation Style Language, visit <http://citationstyles.org>.

Reference style

Text: All citations in the text should refer to:

1. *Single author:* the author's name (without initials, unless there is ambiguity) and the year of publication;
2. *Two authors:* both authors' names and the year of publication;
3. *Three or more authors:* first author's name followed by 'et al.' and the year of publication. Citations may be made directly (or parenthetically). Groups of references should be listed first alphabetically, then chronologically.

Examples: 'as demonstrated (Allan, 2000a, 2000b, 1999; Allan and Jones, 1999). Kramer et al. (2010) have recently shown'

List: References should be arranged first alphabetically and then further sorted chronologically if necessary. More than one reference from the same author(s) in the same year must be identified by the letters 'a', 'b', 'c', etc., placed after the year of publication.

Examples:

Van der Geer, J., Hanraads, J.A.J., Lupton, R.A., 2010. The art of writing a scientific article. *J. Sci. Commun.* 163, 51–59.

Reference to a book:

Strunk Jr., W., White, E.B., 2000. *The Elements of Style*, fourth ed. Longman, New York. Reference to a chapter in an edited book:

Mettam, G.R., Adams, L.B., 2009. How to prepare an electronic version of your article, in: Jones, B.S., Smith, R.Z. (Eds.), *Introduction to the Electronic Age*. E-Publishing Inc., New York, pp. 281–304.

Journal abbreviations source

Journal names should be abbreviated according to the List of Title Word Abbreviations: <http://www.issn.org/services/online-services/access-to-the-ltwa/>.

ANEXO 2

NORMAS DA REVISTA (artigo 2)

**Instructions to authors for *Environmental Science & Technology***

Environmental Science & Technology (ES&T) is an authoritative source of information for professionals in a wide range of environmental disciplines. The journal combines magazine and research sections and is published both online and in print. The electronic version of ES&T includes all of the material found in the print version plus Supporting Information.

Copyright of articles published in ES&T is transferred to the American Chemical Society (ACS) by the author(s). A signed Journal Publishing Agreement (JPA) must be submitted prior to acceptance. The journal imposes no page charges, nor is there any charge for color figures.

Documents accepted for publication in ACS journals will be posted on the web as soon as publishable (ASAP), that is, when galley proofs are corrected and all of the authors' concerns are resolved. The date on which the document is posted on the web is the official date of publication and is recorded in a separate line at the bottom of the first page in the printed issue.

Ethics

Scientific ethics are taken very seriously by ES&T and ACS. All authors should read and adhere to ACS's Ethical Guidelines to Publication of Chemical Research, which are available on the web at <http://pubs.acs.org/page/policy/ethics/index.html>.

For all manuscripts, the contact author is required to read, sign, and submit an ES&T-specific Ethics form on behalf of all authors. The signed Ethics form can be scanned and emailed or faxed to the relevant editorial office.

Manuscript Format and Expectations

ES&T divides its manuscripts between two sections of the journal: research and front matter. The research section includes Research Articles, Policy Analysis, Critical Reviews, Correspondence/Rebuttal, and Additions and Corrections. Manuscripts are initially reviewed by the assigned editor and, if appropriate, by other scientists who assess the significance, originality, and validity of the work. The Editor-in-Chief and Associate Editors, listed in the masthead, are responsible for all research material published in ES&T.

The front matter consists of Features, Viewpoints, and Letters to the Editor, along with staff-written Comments, annual informational content, and occasional Perspectives for special issues. The Managing Editor handles all front matter.

This section of the Instructions addresses the content expected of each manuscript type. Detailed instructions as to format and style then follow, ending with a summary and checklist by manuscript type. Authors are reminded to heed the word limits noted above.

Research Articles. These manuscripts, with a 7000 word-equivalent limit, are articles concerning the scientific understanding of natural environments and engineered environmental systems and technologies. *ES&T* focuses particularly on the chemistry of processes in the environment, including those affected by human activities. This includes biological and physical phenomena as well as mathematical and computational methods that are directly relevant to the understanding and management of the environment. *ES&T* also publishes articles that describe significant scientific advances or novel technologies for remediation, control, and pollution prevention. Research articles are assigned to one of the following sections: characterization of natural and affected environments, environmental processes, environmental modeling, environmental measurements methods, remediation and control technologies, sustainability engineering and green chemistry, energy and the environment, and ecotoxicology and human environmental health.

ES&T strives to publish only original work of broad scientific significance and environmental importance. Originality is defined as new experimental data, new interpretations of existing data, or new theoretical analyses of environmental phenomena. Significance will be judged with respect to the breadth of impact of the reported findings.

Manuscripts that report data of a routine nature will not be accepted. For example, manuscripts that report only values of molecular parameters without employing them in or demonstrating their relevance to a model will be declined. The scope of the reported data in ambient monitoring studies must yield conclusions applicable to more than the particular site or time when the data were taken. Studies that only describe the outcomes of standard laboratory or field tests are not appropriate for publication in *ES&T*.

Articles published in *ES&T* must be relevant to the study of natural systems and/or engineered environmental systems and technologies. You must make this connection apparent – manuscripts that fail to demonstrate their environmental relevance will be rejected, usually without external review. For example, it is not sufficient that the paper describe work on a compound that may occur in the environment if the study does not provide information that is clearly related to that compound's fate, transport, transformation or effects in the environment. Manuscripts that emphasize chemical engineering, new catalysts synthesis or analytical chemistry must provide a concise argument that the research represents an advance that is of primary importance to the environmental field. Manuscripts that do not include results with real or simulated environmental samples will be declined. Authors should show that a new analytical method has been thoroughly developed and its quality ensured.

Research articles that describe advances in environmental technologies may include works on remediation and control processes and on new processes for sustainability. These manuscripts should include evaluations performed under environmentally-realistic conditions. Articles that describe laboratory-scale studies should make meaningful and unbiased comparisons to existing approaches but should not make claims about the economics or relative advantages of the technology without pilot- or full-scale validation studies or properly validated models. Articles describing advances in treatment technologies for remediation of contaminated environments or control of emissions should go beyond kinetics and treatability studies by exploring the mechanisms of the technology, or develop process models to describe the technique.

Articles in the area of ecotoxicology and human environmental health should provide novel information on effects of chemicals or lead to new insights into the

mechanisms and processes behind effects of chemicals and other stressors. Specific attention should be given to exposure characterization in effect studies: effect concentrations should be based on measured exposure concentrations whenever possible. The primary emphasis and relevance of the study must be environmental. Articles with little direct environmental relevance should be submitted elsewhere. Most studies of human toxicology, medicine, epidemiology, and studies of human or animal physiology and biochemistry will be declined without external review.

Policy Analysis. These manuscripts present original research in environmental management and policy, especially where science and engineering interface with public policy. Topics include risk assessment, evaluation and design of environmental regulations, pollution prevention and life-cycle analysis, and international environmental trends. These contributions are peer-reviewed. The format of these manuscripts follows the general style of research articles, with an abstract, introduction, body, discussion, and references. However, unique section headings may be used as needed. Please limit to 7000 word-equivalents.

Criteria for ES&T Policy Analysis Policy Analysis articles can be characterized by the three elements below. An ideal Policy Analysis paper will include all three of these elements, integrated in a rigorous and innovative way to provide valuable policy insight for understanding and managing human-environmental systems. However, if done well, two out of three are acceptable.

1. Explicit Policy Relevance: providing decision support or related valuable information for near- or medium-term decisions, faced by regulatory agencies, intergovernmental programs, industry, consumers, and/or research funders
2. Fundamental Science and/or Engineering Content: the extent to which scientific and engineering methods are applied and extended to derive new knowledge
3. Fundamental Social Science Content: the extent to which social science methods from law, political science, economics, psychology, and related human behavioral studies are applied and extended to derive new knowledge

Elements of a manuscript

The remarks that follow are most relevant to research articles, but should be read by all authors. The submission checklists by manuscript type that follow should be followed by all authors to ensure that their manuscript meets the expectations in form.

Line Numbers. Submit all manuscripts with line numbers. The manuscript abstract and text must appear in a single, double-spaced column; lines in the abstract and text must be numbered consecutively from the beginning to the end of the manuscript in a separate column at the left.

Title. Use specific and informative titles. Titles should briefly convey the subject of the paper: a 20-word title is too long. If trade names are used, give generic names in parentheses. Key words in titles assist in effective literature retrieval.

Authorship. List the first name, middle initial(s), and last name of each author. Omit professional and official titles. An author's affiliation should be based on where they were when the work was performed. When the present address of an author is different, include the new information in a footnote. In a paper with more than one author, the name of the corresponding author, to whom post-publication inquiries should be addressed, carries an asterisk (*). Provide an email address for the corresponding author;

include telephone and fax numbers, if possible.

Abstract. A 150-200-word abstract must accompany Research Article, Policy Analysis, or Critical Review manuscripts. Describe the purpose, methods or procedures, significant new results, and conclusions. Do not break the abstract into sections. Define any abbreviations used in the abstract. Write for literature searchers as well as journal readers. Include major quantitative data if they can be stated briefly, but do not include background material. Do not include reference numbers in the abstract. For Features, include a 3-5 sentence synopsis titled “Abstract”, written at a level comprehensible to the scientifically literate general public.

TOC/Abstract Art. As noted above, TOC/Abstract art appears next to the abstract and is mandatory for Articles, Policy Analyses, Critical Reviews, and Features. TOC/Abstract Art presents a “visual abstract” of the research and must accompany the manuscript at submission. The graphic can be illustrative or photographic.

Text. Consult a current issue for general style. Assume your readers to be professionals who are not necessarily expert in your particular field; spell out all acronyms on first use, even if this was done in the abstract. *ES&T* does not allow footnotes, with the exception of an author information footnote on the title page.

When you prepare a manuscript, use the document mode or its equivalent in the word-processing program; that is, do not save files in “Text Only” (ASCII) mode. Do not include any page-layout instructions such as placement information for graphics in the file. Use hard returns only to end headings and paragraphs, not to break lines of text. Do not insert spaces before punctuation. References must conform to the format printed in the journal and must include titles. Ensure that all characters are correctly represented throughout the manuscript: for example, 1 (one) and l (ell), 0 (zero) and O (oh), x (ex) and × (multiplication sign). Please ensure that “Track Changes” or other editing content is disabled upon submission.

Write concisely. Heed the word limits; a request to exceed them will result in very critical editorial review. Do not repeat information, graphics, or tables that have appeared elsewhere. Use illustrative data rather than complete data where appropriate. Shorten manuscript text by designating appropriate material as Supporting Information (see below).

Divide the article into sections, three are often sufficient: Introduction, Experimental, and Results and Discussion (see below). Do not use footnotes; include the information in the text. Number all pages and lines of the manuscript.

Introduction. Clearly state the purpose and significance of the research and put it into the context of earlier work in the area. Do not attempt a complete survey of the literature. If a recent article has summarized work on the subject, cite that article only, and not the sources it cites.

Experimental (Materials and Methods). In this section, describe pertinent and critical factors involved in the experimental work but avoid excessive description. In many cases, details not essential for understanding the paper can be placed in Supporting Information. Do not submit drawings of standard apparatus that can be succinctly described in the text. List and describe preparation of special reagents only. Omit details of procedures that are common knowledge to those in the field or that you have published previously. A brief mention of published procedures may be included; leave details to the literature cited.

Results and discussion. Here you can discuss your findings, postulate explanations for data, elucidate models, and compare your results with those of others. Be complete but concise. Avoid irrelevant comparisons or contrasts, speculations unsupported by the new information presented in the paper, and verbose discussion. Results and discussion may be combined or separated.

Do not include a Conclusions or Summary section in research Articles. Include major conclusions in the body of the Results and Discussion sections.

Tables. Tables should be furnished with appropriate titles of one phrase or sentence; details or definitions should be placed at the bottom. Tables should be numbered consecutively with Arabic numbers (i.e., 1, 2, . . .). Double-space them with wide margins, and prepare tables in a consistent format. Tables may be created using a word processor's text mode or table format feature. The latter is preferred. Ensure that each data entry is in its own table cell. If the text mode is used, separate columns with a single tab and use a hard return at the end of each row.

Graphics and web-enhanced objects. To facilitate the publication process, please submit manuscript graphics using the following guidelines:

1. The preferred submission procedure is to embed graphic files in a Word document. It may help to print the manuscript on a laser printer to ensure all artwork is clear and legible.

2. Additional acceptable file formats are: TIFF, PDF, EPS (vector artwork) or CDX (ChemDraw file). If submitting individual graphic files in addition to them being embedded in a Word document, ensure the files are named based on graphic function (i.e. Scheme 1, Figure 2, Chart 3), not the scientific name. Labeling of all figure parts should be present and the parts should be assembled into a single graphic.

- EPS files: Ensure that all fonts are converted to outlines or embedded in the graphic file. The document settings should be in RGB mode. NOTE: While EPS files are accepted, the vector-based graphics will be rasterized for production. Please see below for TIFF file production resolutions.

3. TIFF files (either embedded in a Word doc or submitted as individual files) should have the following resolution requirements:

- Black & White line art: 1200 dpi
- Grayscale art (a monochromatic image containing shades of gray): 600 dpi
- Color art (RGB color mode): 300 dpi

-The RGB and resolution requirements are essential for producing high-quality graphics within the published manuscript. Graphics submitted in CMYK or at lower resolutions may be used, however, the colors may not be consistent and graphics of poor quality may not be able to be improved.

-Most graphic programs provide an option for changing the resolution when you are saving the image. Best practice is to save the graphic file at the final resolution and size using the program used to create the graphic.

4. Graphics should be sized at the final production size when possible. Single column graphics are preferred and can be sized up to 240 points wide (3.33 in.). Double column graphics must be sized between 300 and 504 points (4.167 in. and 7 in.). All graphics have a maximum depth of 660 points (9.167 in.) including the caption (please allow 12 pts for each line of caption text).

- Consistently sizing letters and labels in graphics throughout your manuscript will

help ensure consistent graphic presentation for publication.

5. A graphic should be submitted for use as in the Table of Contents and Abstract. This graphic should give the reader a quick visual representation of the essence of the paper without providing specific details. The best images for these uses are simple, relatively free of text and technical characters, and make use of color for visual impact.

6. For more information, please visit

<http://pubs.acs.org/page/4authors/submission/index.html>.

Our online environment provides for the inclusion of “Web Enhanced Objects” such as video and 3D images. Information regarding these multimedia may be found at <http://pubs.acs.org/page/4authors/submission/weo.html>.

Nomenclature. Nomenclature should conform to current American usage. When possible, authors should use systematic names similar to those used by Chemical Abstracts Service (CAS) or IUPAC. Chemical Abstracts (CA) nomenclature rules are contained in Appendix IV of the current Chemical Abstracts Index Guide. The ACS website has links to nomenclature recommendations at www.acs.org. IUPAC recommended nomenclature is available at www.chemgmw.ac.uk/iupac.html. For CA nomenclature advice, contact answers@cas.org. Use SI units as much as possible – if you must use Imperial or U.S. units, place the SI equivalent in parentheses after the first use. For specialized nomenclature, include a nomenclature section at the end of the paper, giving definitions and dimensions for all terms. We suggest that you provide the CAS numbers of less familiar compounds. If subscripts and superscripts are necessary, place them accurately. Avoid trivial names. Trade names should be defined at the point of first use (registered trade names should begin with a capital letter).

Formulas and equations. Chemical formulas should correspond to the *ACS Style Guide*. Chemical equations should be balanced and numbered consecutively along with mathematical equations. Mathematical arguments should be as brief as possible.

Safety. Please call special attention, both in your manuscript and in your correspondence with the Editors, to safety considerations such as explosive tendencies, precautionary handling procedures, and toxicity.

Acknowledgments. Include essential credits in an Acknowledgment section at the end of the text. Meeting presentation data or other information regarding the work reported are included here. Sources of financial support must be acknowledged. We remind you that all authors must read and adhere to ACS’s Ethical Guidelines to Publication of Chemical Research.

References. Literature references must be numbered with Arabic numerals in the order of their first citation in the text, and the corresponding numbers must be inserted at the appropriate locations in the text. The corresponding text numbers must be presented as superscript, closed up to the last character, and outside any punctuation marks. Provide for review copies of any references that are in obscure publications or are unpublished. Avoid references to works that have not been peer-reviewed. Give complete information, using abbreviations for titles of periodicals as in the CAS Source Index (CASSI) or *The ACS Style Guide*, 3rd ed., 2006. Periodical references should contain authors’ surnames followed by initials, title, journal abbreviation, year, volume number, and page range.

Reference styles. All article types in *ES&T* use the same reference style. Authors are encouraged to use peer-reviewed works and books. This list is meant as a style guideline/template, but for clarification, please refer to *The ACS Style Guide*, 3rd ed.,

2006.

Journal article

Travis, E. R.; Hannink, N. K.; van der Gast, C. J.; Thompson, I. P.; Rosser, S. J.; Bruce, N. C. Impact of transgenic tobacco on trinitrotoluene (TNT) contaminated soil community. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41* (16), 5854–5861; DOI 10.1021/es070507a.

Book with author

Criss, R. E. *Principles of Stable Isotope Distribution*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1999.

Book with editors

Coghill, A. M., Garson, L. R., Eds. *The ACS Style Guide*, 3rd, ed.; Oxford University Press: New York, 2006.

Chapter in edited book

Snape, I.; et al. Contamination, regulation, and remediation: an introduction to bioremediation of petroleum hydrocarbons in cold regions. In *Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons in Cold Regions*; Filler, D. M., Snape, I., Barnes, D. L., Eds.; Cambridge University Press: New York 2008; pp 1-37.

Thesis

Masson, J.-F. Surface plasmon resonance sensors for biochemical and chemical monitoring. Ph.D. Dissertation, Arizona State University, Tempe, AZ, 2005.

Institutional report (e.g. U.S. or international government; private institution)

Biofuels: DOE lacks a strategic approach to coordinate increasing production with infrastructure development and special needs; Highlights of GAO-07-713; United States Government Accountability Office: Washington, DC, 2007; www.gao.gov/new.items/d07713.pdf.

Law

Energy independence and security act of 2007. Public Law 110-140, 2007; <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/PLAW-110publ140/html/PLAW-110publ140.htm>.

Legal decision

State of New Jersey v. EPA, No. 05-1097 (D.C. Cir. Feb 8, 2008).

Website-homepage

Environmental Science & Technology Website;
<http://pubs.acs.org/journals/esthag/index.html>.

Webpage within a large site

Tracking the millennium goals-map; www.mdgmonitor.org/map.cfm?goal-6&indicator--0&cd-.

For references to journal articles, an issue number after volume number is helpful but not mandatory. DOI numbers are also helpful but not mandatory unless that is the only identifying information for an article in press or published online (e.g., ASAP).