



MONITORAMENTO DE PESTICIDAS & ÓLEOS E GRAXAS NO BAIXO SÃO FRANCISCO

Mozart Daltro Bispo¹

Douglas Alves Damião¹

Palavras-chave: cromatografia, extração, poluentes emergentes.

Introdução

Os pesticidas são reconhecidamente importantes na proteção de culturas contra pragas e doenças que interferem diretamente no desempenho da produção de alimentos e conseqüentemente no abastecimento de alimentos no mundo. O resultado benéfico dos pesticidas torna-os uma ferramenta importante para manter e melhorar o padrão de vida da população global. Contudo, nas últimas décadas, o aumento da concentração dos pesticidas, tem ocorrido devido ao contínuo desenvolvimento e refinamento de novas técnicas, por exemplo: carcinicultura, cultivo do arroz, atividades industriais, agrárias, resíduos hospitalares, esgoto doméstico, novos fármacos e novos produtos de higiene, limpeza e cosmético, dentre outros, (GEISSEN, 2015).

Uma média de 2 milhões de toneladas de pesticidas foi usada a cada ano globalmente para combater ervas daninhas, insetos e pragas. A classificação convencional de pesticidas com base na espécie-alvo inclui herbicidas, inseticidas e fungicidas. Herbicidas e inseticidas são o tipo mais comum de pesticida usado, dominando 47,5% e o último 29,5% do consumo total de pesticidas. Os principais países consumidores de pesticidas incluem China, EUA, Argentina, Índia, Japão, Canadá, Brasil, França, Itália e Tailândia, (Moraes, 2019).

Como um dos maiores importadores de agroquímicos e exportadores de produtos agrícolas do mundo, o Brasil bate recorde de consumo de pesticidas. Uma parte significativa dos pesticidas usados é produzida na União Européia considerados altamente perigosos.

Cerca de 14% do volume total de agrotóxicos exportados pela União Europeia para os países do Mercosul “Argentina, Brasil, Uruguai e Paraguai” é composto por substâncias proibidas ou nunca autorizadas na própria União Europeia. Embora sejam produzidos e vendidos por empresas sediadas nesses países. Entre os dez agrotóxicos mais usados no Brasil, quatro perderam a autorização na União Européia: atrazina, acefato, clorotalonil e clorpirifós, (Moraes, 2019).

O aumento do uso de agrotóxicos no Brasil anda de mãos dadas com o aumento das áreas cultivadas com organismos geneticamente modificados. Atualmente, 92% da soja, 87% do milho e 94% do algodão cultivados no Brasil são culturas geneticamente modificadas. O uso dessas substâncias tem impactos severos na saúde da população brasileira, (Campos, 2012).

Entre 2019 e 2022, 14.549 pessoas foram intoxicadas por agrotóxicos no Brasil, levantamento inédito feito pela Agência Pública e Repórter Brasil no sistema de notificações do Ministério da Saúde, mostra que essas intoxicações levaram a 439 mortes o que equivale a um óbito a cada três dias. Nesse período, o Brasil bateu o recorde de aprovações de pesticidas, com mais de

1.800 novos registros, sendo 33 inéditos e metade deles já proibidos na Europa, (SALLORENZO, 2023)

Não há dados sobre a destinação e comportamento da maioria dos pesticidas considerados poluentes emergentes já identificados no meio ambiente, bem como, as possíveis ameaças à saúde ecológica e humana. Portanto, o desenvolvimento de novas tecnologias para remediação e tratamento dos recursos hídricos para água potável tem sido um grande desafio. Em vários casos, faltam regulamentação para avaliação de impacto de longo prazo da exposição a baixos níveis de compostos químicos no meio ambiente, uma vez que as classes da maioria desses compostos ainda não foram estudadas em detalhes. Isso tem sido atribuído principalmente à falta de padrões adequados para técnicas de análise instrumental, considerando, principalmente, as baixas concentrações no meio ambiente, (MONTAGNER et al., 2017).

Para compreender toda a gama dos efeitos dos contaminantes é fundamental quantificar e monitorar as concentrações dos poluentes na fonte de emissão, nos compartimentos ambientais, bem como, em organismos vivos (invertebrados, peixes, dentre outros), (PIZZOCHERO et al., 2019).

Material e Métodos

Área de estudo

O estudo foi realizado no Baixo do Rio São Francisco, corresponde à área entre Piranhas, e a foz do rio entre os estados de Alagoas e Sergipe. O trajeto corresponde a aproximadamente 214 km de extensão, sendo as amostragens coletadas no período de 03 a 12 de novembro de 2022, em pontos estratégicos do Rio (Tabela 2).

As amostras foram recolhidas em recipientes de vidro, devidamente higienizados, com capacidade de armazenamento de 20 mL, previamente identificadas e posteriormente armazenadas a temperatura de 3 a 6°C.

Tabela 2. Pontos de coleta de amostra de água, no Baixo São Francisco, à jusante de cada cidade percorrida em 2022.

Cidade	Geolocalização da Coleta de Amostra	
Piranhas Ponto Extra 01	9°38'21.8"S	37°47'11.5"W
Piranhas Ponto Extra 02	9°37'02.0"S	37°48'35.7"W
Piranhas Montante	9°38'04.7"S	37°46'19.6"W
Piranhas Meio	9°37'35.3"S	37°45'13.9"W
Piranhas Jusante	9°37'33.9"S	37°44'14.4"W
Pão de Açúcar Ponto Extra 01	9°44'44.9"S	37°29'24.2"W
Pão de Açúcar Ponto Extra 02	9°44'55.1"S	37°27'16.4"W
Pão de Açúcar Montante	9°45'06.1"S	37°26'54.6"W
Pão de Açúcar Meio	9°45'24.9"S	37°26'00.1"W
Pão de Açúcar Jusante	9°45'33.4"S	37°25'00.7"W

Traipu Montante	9°58'54.4"S	37°01'09.6"W
Traipu Meio	9°58'23.2"S	37°00'12.4"W
Traipu Jusante	9°58'27.9"S	36°59'14.3"W
São Borges (São Brás) Montante	10°04'52.9"S	36°56'45.9"W
São Borges (São Brás) Meio	10°05'39.1"S	36°55'55.7"W
São Borges (São Brás) Jusante	10°06'48.9"S	36°55'25.5"W
Propriá Ponto Extra 01	10°11'13.3"S	36°50'48.8"W
Propriá Ponto Extra 02	10°11'26.9"S	36°50'54.2"W
Propriá Ponto Extra 03	10°12'25.5"S	36°50'08.8"W
Propriá Ponto Extra 04	10°12'41.2"S	36°48'09.2"W
Propriá Ponto Extra 05	10°11'36.9"S	36°50'17.0"W
Propriá Montante	10°12'09.8"S	36°50'21.7"W
Propriá Meio	10°12'30.7"S	36°49'51.7"W
Propriá Jusante	10°12'55.6"S	36°48'51.0"W
Chinaré Montante	10°16'01.7"S	36°41'34.4"W
Chinaré Meio	10°16'00.3"S	36°40'14.1"W
Chinaré Jusante	10°15'30.5"S	36°39'03.3"W
Penedo Ponto Extra 01	10°15'39.2"S	36°36'02.2"W
Penedo Montante	10°16'21.2"S	36°35'39.3"W
Penedo Meio	10°17'57.4"S	36°34'58.9"W
Penedo Jusante	10°18'25.7"S	36°34'41.5"W
Piaçabuçu Ponto Extra 01	10°24'07.3"S	36°29'56.0"W
Piaçabuçu Montante	10°23'53.7"S	36°27'25.5"W
Piaçabuçu Meio	10°24'29.2"S	36°26'15.6"W
Piaçabuçu Jusante	10°25'19.1"S	36°25'15.5"W
Brejo Grande Montante	10°25'32.6"S	36°28'59.3"W
Brejo Grande Meio	10°25'32.9"S	36°28'05.0"W
Brejo Grande Jusante	10°24'47.6"S	36°27'27.0"W

Fonte: Autores (2023).

Padrões e reagentes

Os compostos utilizados para estudo e identificação foram selecionados a partir de um levantamento bibliográfico e referente aos principais cultivos da parte baixa do Rio São Francisco (Paulo Afonso à Foz do Rio São Francisco). Os padrões dos pesticidas, total de 31 compostos químicos, foram adquiridos da Supelco (USA) em ampola de 1 mL. A Tabela 3 apresenta alguns dados dos compostos monitorados, tais como: CAS (número ou registro de composto químico no banco de dados constante na Chemical American Society); fórmula química e massa molecular.

Tabela 3. Compostos monitorados no Baixo Rio São Francisco (total de 31).

Composto	Nº CAS	Fórmula química	Massa molecular (g.mol ⁻¹)
Ác. etilenodiamino tetra-acético	60-00-4	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	292,2
Alpha-BHC	319-84-6	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,8
Beta-BHC	319-85-7	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,8
Lindane	58-89-9	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,8
Delta-BHC	319-86-8	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,8

Heptacloro	76-44-8	$C_{10}H_5Cl_7$	373,3
Aldrin	309-00-2	$C_{12}H_8Cl_6$	364,9
Heptachlorepoxyde Isomer B	1024-57-3	$C_{10}H_5Cl_7O$	389,4
γ -Clordano	5103-74-2	$C_{10}H_6Cl_8$	409,7
α -Clordano	5103-71-9	$C_{10}H_6Cl_8$	409,7
Endosulfan I (alpha)	959-98-8	$C_9H_6Cl_6O_3S$	406,9
DDE	72-55-9	$C_{14}H_8Cl_4$	318,0
Dieldrin	60-57-1	$C_{12}H_8Cl_6O$	380,9
Endrin	72-20-8	$C_{12}H_8Cl_6O$	380,9
Endosulfan II (Beta Isomer)	33213-65-9	$C_9H_6Cl_6O_3S$	406,9
DDD	72-54-8	$(ClC_6H_4)_2CHCHCl_2$	320,0
Endrin aldehyde	7421-93-4	$C_{12}H_8Cl_6O$	380,9
Endosulfan sulfato	1031-07-8	$C_9H_6Cl_6O_4S$	422,9
DDT	50-29-3	$(ClC_6H_4)_2CHCCl_3$	354,4
Endrin Cetona	53494-70-5	$C_{12}H_8Cl_6O$	380,9
Metoxicloro	72-43-5	$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$	345,6
Diquat	85-00-7	$C_{12}H_{12}N_2Br_2$	344
Metribuzin	21087-64-9	$C_8H_{14}N_4OS$	214,2
Glifosato	1071-83-6	$C_3H_8NO_5P$	169,0
Ametryn	834-12-8	$C_9H_{17}N_5S$	227,3
Atrazina	1912-24-9	$C_8H_{14}ClN_5$	215,6
Prometon	1610-18-0	$C_{10}H_{19}N_5O$	225,2
Prometryn	7287-19-6	$C_{10}H_{19}N_5S$	241,3
Propazine	139-40-2	$C_9H_{16}N_5Cl$	229,7
Simazine	122-34-9	$C_7H_{12}ClN_5$	201,6
Terbutryn	886-50-0	$C_{10}H_{19}N_5S$	241,3

Fonte: Autores (2023)

Cada composto foi identificado usando dados espectrais de massa, biblioteca NIST 14 (NIST / EPA / NIH Mass Spectra Library, versão 2.2, EUA), índices de retenção linear, dados da literatura e a injeção de padrões. Os índices de retenção linear (LRI) foram calculados de acordo com a equação de Van den Dool; Kratz (1963) utilizando os padrões de n-alcenos (C7 – C30) com grau de pureza acima de 99,5%, (Sigma-Aldrich).

Foi utilizado hexano, metanol e acetonitrila com 99% de pureza, da Aldrich, como solventes para preparo preparadas soluções estoque contendo os pesticidas e armazenadas a $-4^\circ C$.

Procedimento de micro-extração de fase sólida (SPME) por *headspace*

Para a extração dos contaminantes de interesse, que apresentam pontos de ebulição menor ou igual a $270^\circ C$, foi aplicada a técnica de microextração em fase sólida por *headspace*. Em detalhe, um frasco de 15 mL será preenchido com cerca de 5 mL, avolumado com exatidão, da amostra da água coletadas nos pontos geográficos listados na Tabela 2. e homogeneizada e 2 mL de solução aquosa saturada de NaCl.

O frasco foi equipado com uma válvula ‘mininert’ (Supelco, Bellefonte, PA, EUA). A extração foi realizada no frasco de *headspace* (HS), mantido a 70°C, usando uma fibra de Divinilbenzeno / Carboxen / Polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS), de espessura de filme de 50/30 µm (Supelco, Bellefonte, PA, EUA), alojado em seu suporte manual (Supelco, Bellefonte, PA, EUA). A amostra foi equilibrada durante 10 min e depois extraída durante 50 min sob agitação constante. Após a amostragem, a fibra SPME foi mantida por 6 min a 260°C no injetor sem divisão do GC/qMS.

Análise de cromatografia gasosa / espectrômetro de massa (GC-MS)

Foi utilizado um cromatógrafo de gás com interface direta com um espectrômetro de massa de armadilha de íons (Shimadzu, GC-MS-QP2010 Plus, Kyoto, Japan). As condições foram: temperatura do injetor, 260°C; modo de injeção, sem divisão; coluna capilar, DB-5, 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno, espessura de película de 0,25 µm (Agilent J&W); temperatura do forno, 45°C mantida por 5 min, depois aumentada para 80°C a uma taxa de 10°C min⁻¹ e para 240°C a 2°C min⁻¹; gás hélio a uma pressão constante de 100 kpa; temperatura da linha de transferência, 250°C; faixa de aquisição, 40–500 m/z. Os cromatogramas GC/qMS foram monitorados no modo SIM e SCAN.

Preparo das soluções-padrão

Para a análise qualitativa e quantitativa foram preparadas soluções-estoque dos padrões, na concentração aproximada de 1 mg L⁻¹, em diclorometano ou acetona, de acordo com a solubilidade do analito. A partir destas soluções foi preparada uma solução de trabalho na concentração de 10 µg L⁻¹ com todos os padrões. Para a análise por HS-SPME/GC/MS no modo SIM, foram construídas curvas analíticas nas concentrações entre 0,005 - 10 µg L⁻¹.

Os valores da curva foram determinados e ajustadas pelo valor máximo permitido segundo a Resolução CONAMA Nº 357, (CONAMA 357, 2005).

Curva de calibração e limites de detecção e quantificação

A linearidade foi determinada pela evolução das curvas de regressão (volume do pico em função da concentração do padrão adicionado) e expressa pelo coeficiente de determinação linear (R^2). Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados baseados no desvio padrão da intersecção da curva analítica (s) e da inclinação da reta (S), Equações 1 e 2, respectivamente.

$$LD = 3,3 \frac{s}{S} \quad (1)$$

$$LQ = 10 \frac{s}{s} \quad (2)$$

Todas as análises foram realizadas em triplicata, empregando o modo SIM, sendo utilizados os íons majoritários e secundários.

Resultados e Discussão

Análise Cromatografia

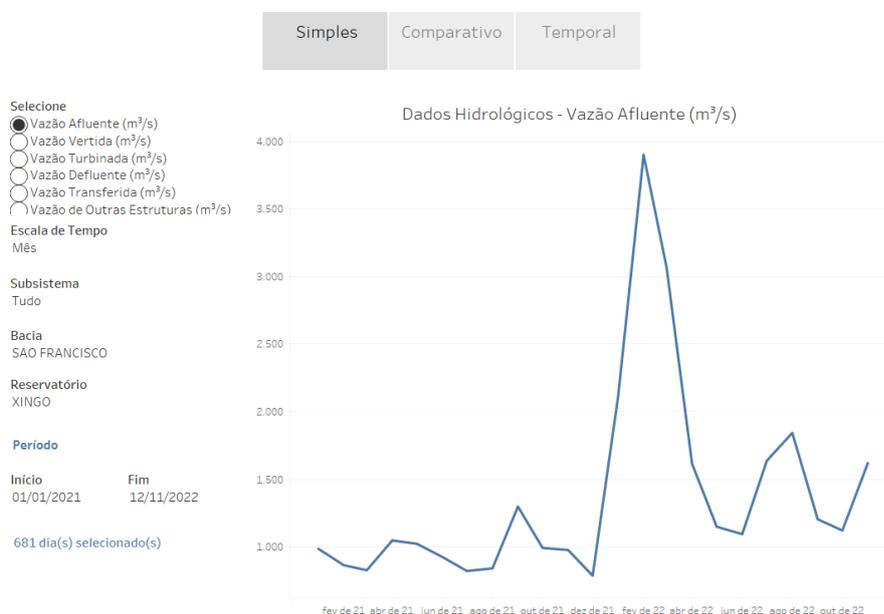
As análises das amostras não apresentaram pico interferentes, conferindo seletividade ao método desenvolvido.

Não foi confirmado a presença dos compostos listados na tabela 3.

Acreditasse que tal interpretação se dá ao fato de grandes vazões no ano de 2022, principalmente no mês de fevereiro atingindo uma vazão de máxima de 3.970 como ilustra a figura 1.

Segundo INMET a previsão de chuvas em fevereiro de 2021 atingiu recorde marcando história, principalmente nas regiões Norte, Centro-oeste, Sul e Sudeste. A região Nordeste a previsão indica chuvas dentro da faixa normal acima na parte mais ao norte. As chuvas acabaram gerando um grande volume de água principalmente ao longo do Rio São Francisco, Figura 3 ilustra a estátua de 12 metros da lenda do Nego D'água localizada no rio São Francisco entre Juazeiro – BA e Petrolina – PE em época de seca no ano de 2017, 2020 e após a cheia de 2022.

Figura 1: Dados hidrológicos da vazão em (m³/s) em 01/01/2021 à 12/11/2022 na bacia São Francisco reservatório Xingo.



Fonte: Base de Dados Técnicos do ONS.

Estes dados são oriundos da Base de Dados Técnicos do ONS e contemplam os reservatórios coordenados pelo ONS. Essa vazão não teve registros a décadas, ilustrada na figura 2.

Figura 2: Dados hidrológicos da vazão em (m³/s) em 01/01/2013 à 01/01/2023 na bacia São Francisco reservatório Xingo.



Fonte: Base de Dados Técnicos do ONS.

Figura 3: Fotografias registradas em diferentes épocas de seca e altas chuvas.



Todo o monitoramento analítico foi realizado utilizando a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. As áreas cromatográficas no modo SCAN é apresentado na tabela 4.

Tabela 4: Áreas cromatográficas no Modo SCAN, dos compostos monitorados no Baixo São Francisco.

	Piranhas	Pão de Açúcar	Traipu	São Brás	Própria
BTEX (Benzeno, Etil Benzeno, Xilenos)	1370596	1460396	1156848	1165952	1813408
Tolueno	3026516	566781	229030	405722	1143972
1,3 DicloroBenzeno	36253	63638	175727	53398	29729
Cyclopentasiloxane, decamethyl-	49021	31391	11349	19842	54699
Oxima-, metoxi-fenil-	275002	211156	142129	197233	259518
Decanal	1034733	52846	85635	43554	65090
Butylated Hydroxytoluene	n/d	n/d	n/d	n/d	1037263
	Chinaré	Penedo	Brejo Grande	Piaçabuçu	
BTEX (Benzeno, Etil Benzeno, Xilenos)	1459377	2377924	388240	351663	
Tolueno	527260	279076	136031	178358	

1,3 DicloroBenzeno	19148	133025	37544	49836
Cyclopentasiloxane, decamethyl-	39072	55273	24892	199078
Oxima-, metoxi-fenil-	197233	374930	130304	127367
Decanal	108423	76222	31020	57282
Butylated Hydroxytoluene	<i>n/d</i>	<i>n/d</i>	<i>n/d</i>	<i>n/d</i>

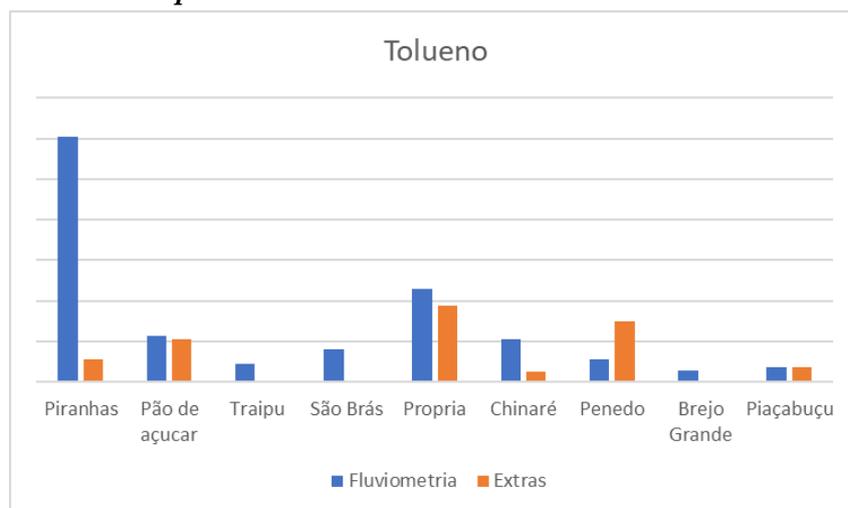
n/d. – não identificado.

Fonte: Autores (2023).

Nas 38 amostras coletadas ao longo do Rio São Francisco foram detectados mais de 100 compostos, porém 7 entre eles se destacaram, dentre eles: inseticida, fungicida, fármacos, cosméticos, hidrocarbonetos aromáticos entre eles os BTEX. Devido aos efeitos que estes poluentes emergentes podem causar à saúde e ao meio ambiente, o monitoramento das águas é importante para a qualidade de vida.

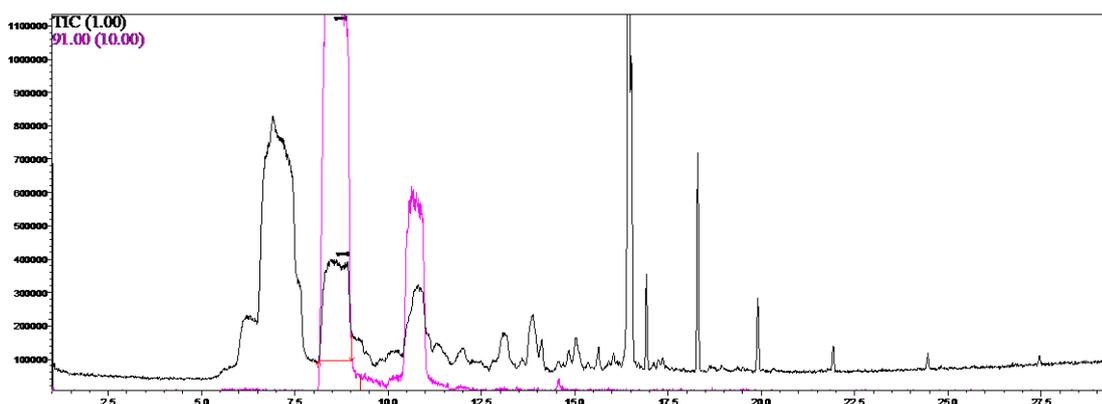
A figura 4 ilustra a comparação das áreas onde o Tolueno foi identificado e qualificado. A figura 5 mostra o perfil cromatográfico do município com maior área em tolueno e seu respectivo com o íon.

Figura 4. Tolueno identificado e qualificado em águas superficiais do Rio São Francisco com suas respectivas áreas.



Fonte: Autores (2023)

Figura 5. Perfil cromatográfico no Modo Scan da amostra de Piranhas.



Fonte: Autores (2023)

Através da análise de dados, foi constatada uma elevada área de Tolueno nos municípios de Piranhas e Propriá. A região de Pão de Açúcar apresentou níveis semelhantes aos registrados em Chinaré, enquanto as demais localidades, demonstraram áreas mais baixas em relação a este composto.

O tolueno ou metilbenzeno segundo a literatura é um solvente orgânico derivado do petróleo é utilizado como matéria-prima industrial, é um hidrocarboneto aromático, incolor com odor característico. está presente nas colas, gasolinas, solventes, agentes de limpeza, na síntese de outros produtos químicos como uretano, poliuretano e benzeno. é utilizado como solvente para tintas, na produção de explosivos, corantes, medicamentos e detergentes e como solvente industrial para borrachas e óleos e ainda na produção de outros químicos (azevedo, 2004).

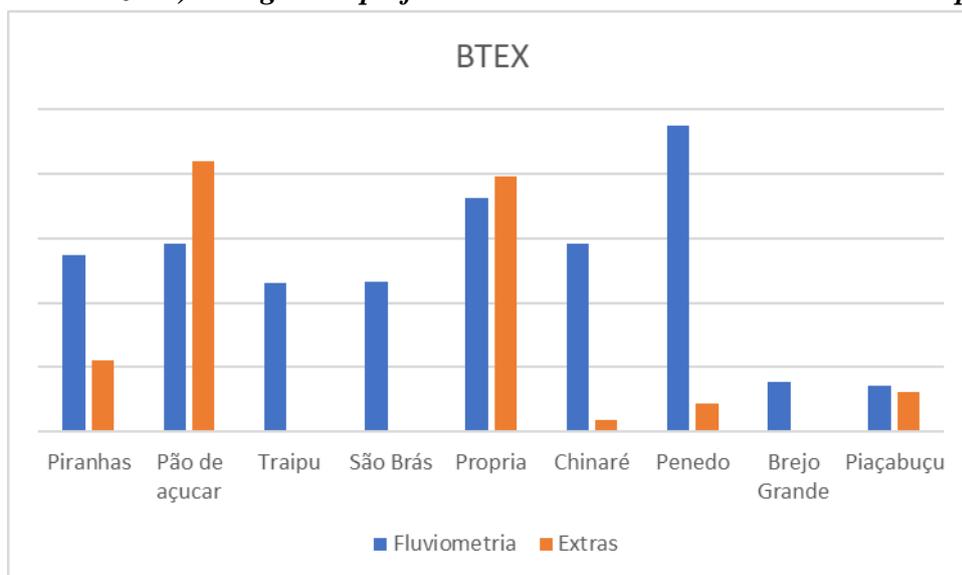
A maior fonte de exposição ambiental ao tolueno é a produção e uso da gasolina (forster et. al., 1994). o tolueno é rapidamente absorvido pelo trato respiratório e gastrointestinal, e, de forma mais lenta, através da pele. a exposição pode irritar os olhos, nariz e garganta, causar tonturas, cefaléia, letargia, inebriação, sonolência, marcha cambaleante, náusea e depressão do sistema nervoso central, podendo progredir com midríase e insônia em concentrações acima de 200 ppm.

altas concentrações podem causar delírios e desmaios, e até coma e morte. os efeitos crônicos podem ocorrer algum tempo após a exposição a tolueno e podem permanecer por meses ou anos. outros efeitos tais como a exposição repetida, podem causar danos à medula óssea e redução na contagem das células.

A exposição prolongada pode causar ressecamento e rachadura da pele, perda de apetite, náusea e danos aos rins e fígado e ao cérebro. (alcântara; brasil, 1974)

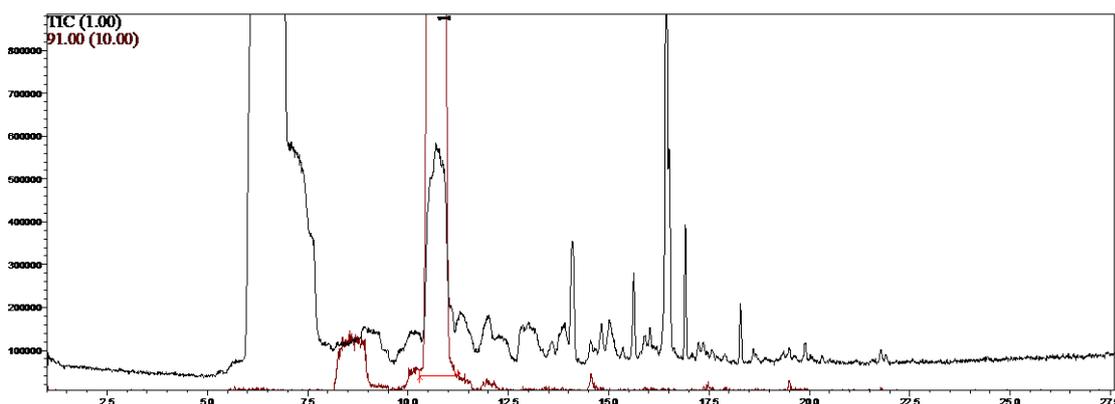
A figura 6, mostra o comparativo em área dos BTEX exclusivamente dos compostos: Benzeno, Xilenos e Etilbenzeno identificados nas amostras. A figura 7, mostra o perfil cromatográfico referente ao município de maior área dos compostos considerados BTEX.

Figura 6. Gráfico dos compostos identificados e qualificados como BTEX (benzeno, xilenos e etilbenzeno) em águas superficiais do Rio São Francisco com suas respectivas áreas.



Fonte: Autores (2023)

Figura 7. Perfil cromatográfico no Modo Scan da amostra de Penedo.



Fonte: Autores (2023)

Podemos observar na figura 6, por meio das análises realizadas, a incidência significativa dos BTEX nos municípios de Piranhas, Pão de Açúcar, Própria e Penedo. Verifica-se um aumento significativo em Penedo em comparação ao ponto extra da amostra localizado próximo do deságue do rio Boacica, indicando que o ponto extra possui menos compostos oriundos do BTEX.

Além disso, constatou-se a diluição desses compostos em Piaçabuçu, localizado no deságue do Rio Piauí.

O ponto extra localizado em Pão de Açúcar teve uma área superior ao ponto fluviométrico, identificou-se que o ponto extra possui uma densa espuma na região como pode ser observado segundo a figura 8 próximo a margem deste local.

Além disso, foram identificadas aberturas de esgoto expostas, que resultam na descarga descontrolada diretamente no Rio São Francisco.

Os BTEX (benzeno, etilbenzeno e xilenos) são compostos químicos com propriedades distintas e potenciais impactos à saúde. O benzeno, um composto volátil e inflamável, é amplamente utilizado na indústria e está presente em produtos derivados do petróleo, como a gasolina. Sua exposição crônica está associada a efeitos adversos ao sistema imunológico e é classificado como carcinogênico para humanos.

O etilbenzeno, encontrado principalmente na produção de estireno, possui efeitos agudos respiratórios e neurológicos, além de irritações nos olhos e garganta (Cetesb, 2016).

Os xilenos, compostos isoméricos do grupo BTEX, são amplamente utilizados em fragrâncias sintéticas, tintas e vernizes (Palma Sousa, K.R., 2002). Em concentrações crônicas, os xilenos podem afetar o sistema nervoso central, causando dores de cabeça e relatando problemas respiratórios, cardiovasculares e renais. Assim como o etilbenzeno, os xilenos são considerados não carcinogênicos para humanos.

Figura 8. Fotografia referente ao deslocamento da espuma densa localizada no ponto extra do município de Pão de Açúcar.



Fonte: Autores (2023)

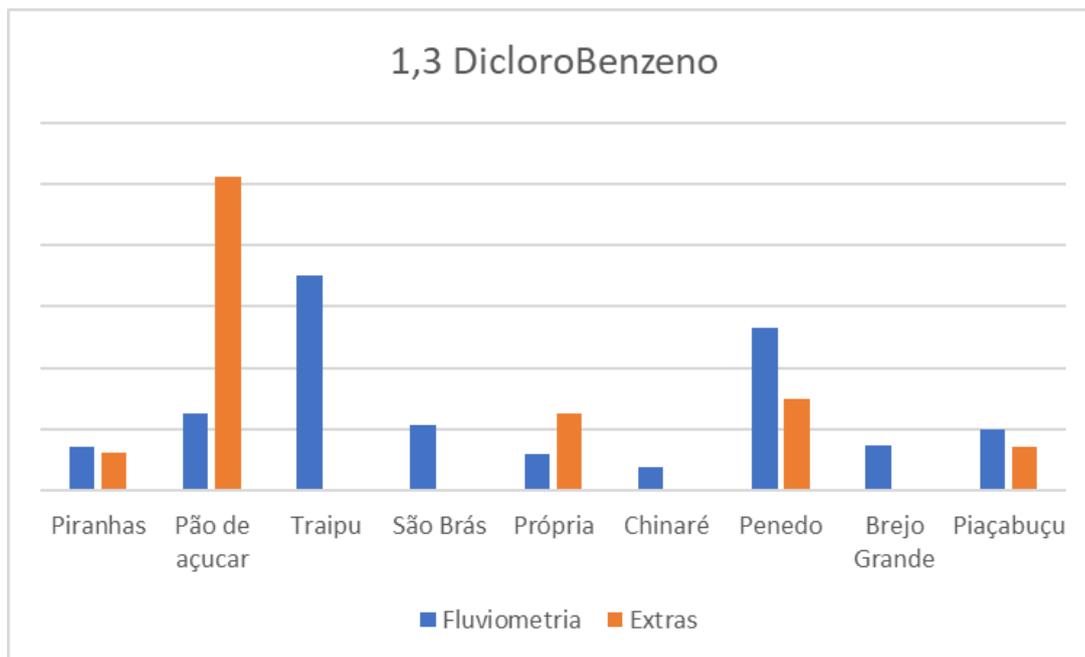
A Figura 9, mostra o comparativo em área de 1,3 DicloroBenzeno identificado e qualificado, junto a ela a figura 7, mostra o perfil cromatográfico referente ao município de maior área dos compostos.

A presença significativa do composto 1,3 DicloroBenzeno foi constatada nas regiões de Traipu, Penedo e Pão de Açúcar. No entanto, os demais municípios analisados apresentaram áreas com baixas concentrações em relação a esse composto.

Podemos perceber que o ponto extra localizado no município de Pão de Açúcar se destacou com grandes áreas, como foi informado na discussão do BTEX o composto 1,3 DicloroBenzeno pode ser proveniente da densa espuma oriunda do extra e percorrendo ao longo do Rio São Francisco podendo até chegar e acumular-se em municípios vizinhos como Traipú.

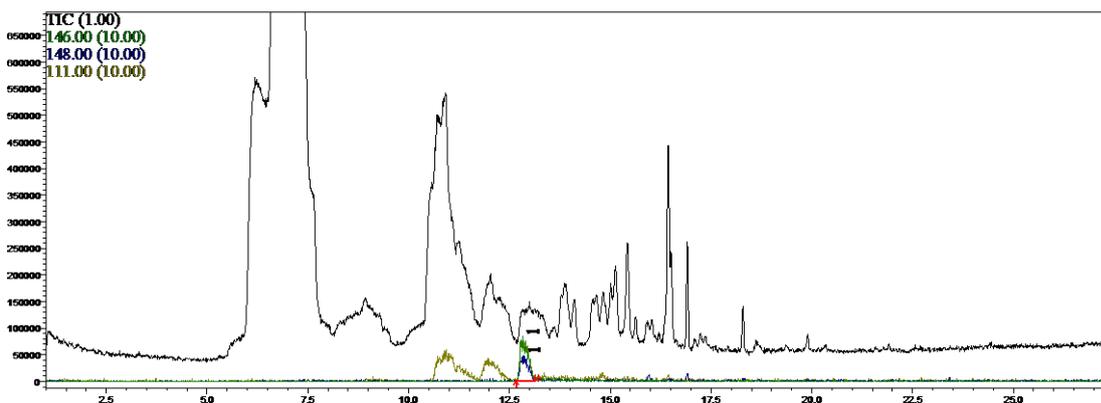
O 1,3-diclorobenzeno é um líquido volátil não inflamável, amplamente utilizado na fabricação de herbicidas, inseticidas, corantes e insumos farmacêuticos. Apesar de não possuir um odor característico, é essencial considerar os riscos associados a esse composto.

Figura 9. Compostos identificados e qualificados como 1,3 DicloroBenzeno em águas superficiais do Rio São Francisco com suas respectivas áreas.



Fonte: Autores (2023)

Figura 10. Perfil cromatográfico no Modo Scan da amostra de Pão de Açúcar.



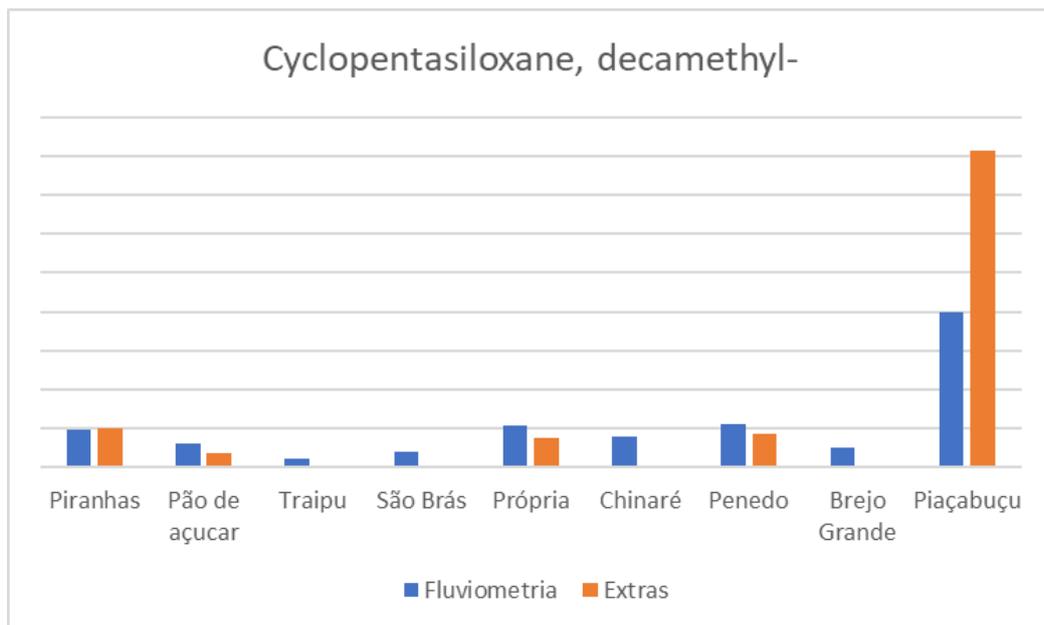
Fonte: Autores (2023)

A exposição ao 1,3-diclorobenzeno pode ocorrer por inalação, contato dérmico ou ingestão de alimentos e água contaminados. Essa substância pode causar irritação nos olhos e no trato respiratório, bem como dores de estômago, náuseas, vômitos e diarreia.

Quanto à carcinogenicidade, o 1,3-diclorobenzeno é classificado como não classificável pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (Grupo 3), o que significa que não há evidências suficientes para determinar se o composto é carcinogênico para os seres humanos (Cetesb, 2012).

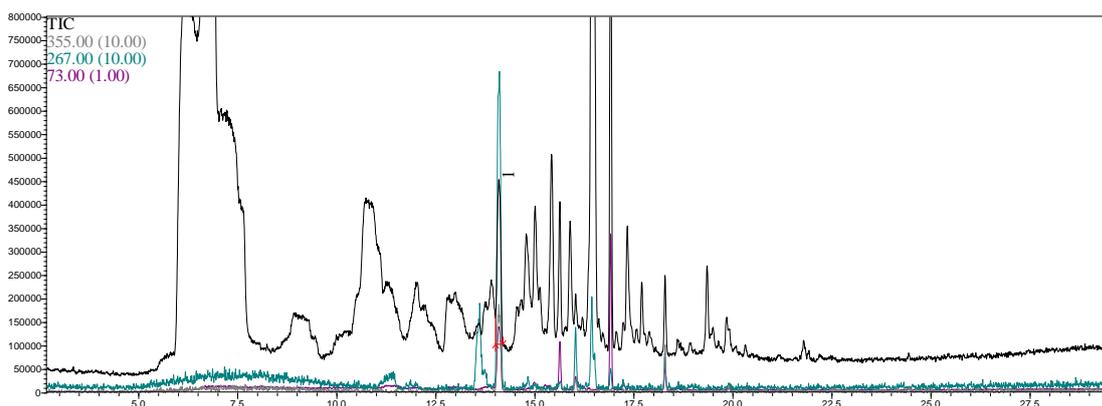
A figura 11 ilustra a comparação das áreas onde o decametilciclopentasiloxano foi identificado. A figura 12 mostra o perfil cromatográfico do município com maior área em tolueno e seus respectivos com o íons.

Figura 11. Compostos identificados e qualificados como decametilciclopentasiloxano em águas superficiais do Rio São Francisco com suas respectivas áreas.



Fonte: Autores (2023)

Figura 12. Perfil cromatográfico no Modo Scan da amostra de Piaçabuçu.



Fonte: Autores (2023)

)

O Composto, cromatograficamente identificado como Decametilciclopentasiloxano, teve sua maior área identificada em Piaçabuçu. Nas demais localidades de análise obteve-se uma baixa área em relação a Piaçabuçu. Os demais pontos de amostragem tiveram proximidade com seus respectivos pontos fluviométricos. Contudo, o ponto extra de Piaçabuçu se destacou do ponto fluviométrico provavelmente por ser um ponto de deságua o Rio Piauí, mostrando que possivelmente o composto pode ser oriundo desse rio que desemboca no Rio São Francisco. O decametilciclopentasiloxano (D5) é um siloxano cíclico amplamente utilizado na formulação de produtos de consumo e como intermediário industrial. No entanto, é importante estar ciente dos riscos associados ao seu uso.

O D5 é classificado como líquido inflamável, o que significa que apresenta risco de incêndio. Além disso, foi identificado como uma substância tóxica para órgãos-alvo específicos, especialmente os pulmões, quando há exposição repetida ([PubChem](#), 2023).

Na União Europeia em 2020, o uso dos silicões D4 e D5 em cosméticos enxaguados foi restrito devido aos riscos ambientais relacionados à sua descarga em águas residuais. Esses silicões

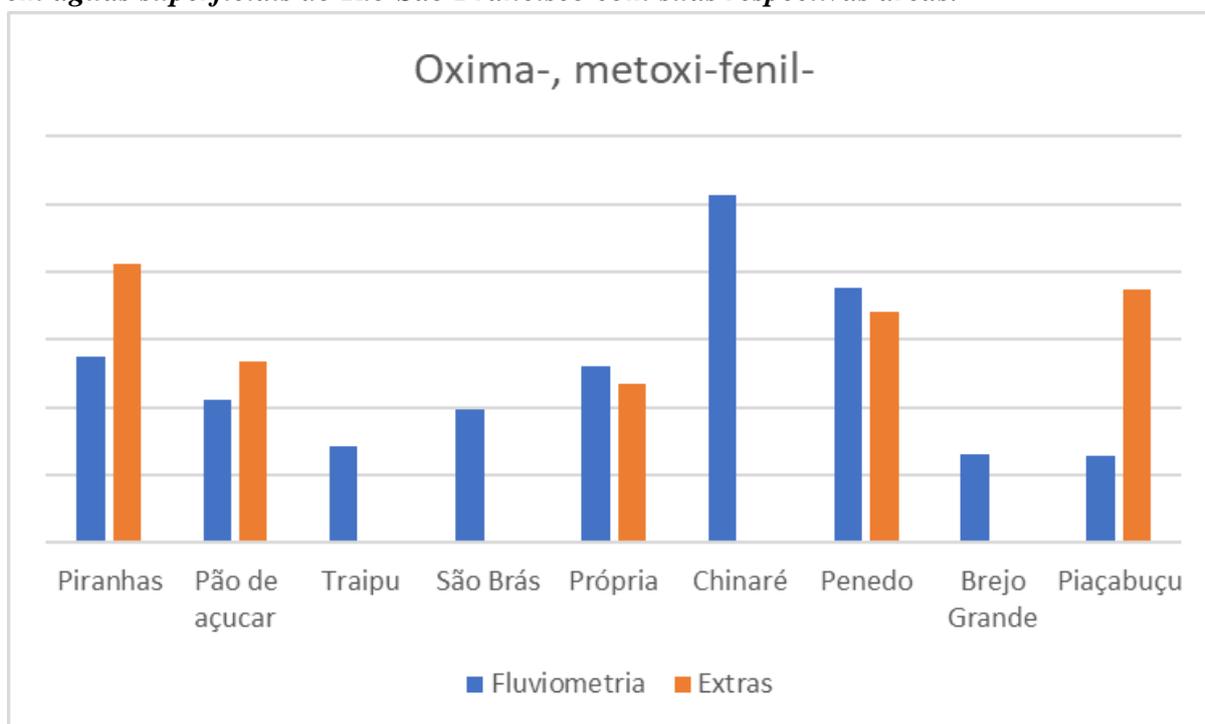
são considerados substâncias muito persistentes e bioacumuláveis. (Jornal Oficial da União Europeia, 2018)

A figura 13 ilustra a comparação das áreas onde o Oxima-, metoxi-fenil- foi identificado e qualificado. A figura 14 mostra o perfil cromatográfico do município com maior área em tolueno e seus respectivos com o íons.

A maior área de concentração do composto oxima-, metoxi-fenil- foi registrada no município de Chinaré, seguido por Penedo. Dentre os pontos extras se destaca Piranhas e também Piaçabuçu. Nos demais municípios, observou-se um aumento significativo de Oxima-, metoxi-fenil-, porém em níveis inferiores comparados com os demais apresentados.

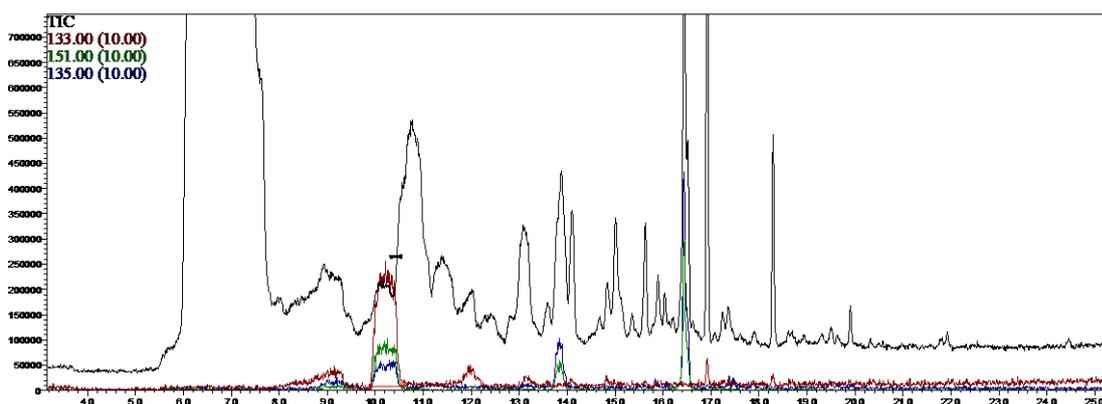
Oxima-, metoxi-fenil-, pode ser usado como constituinte de biocidas, repelentes ou atrativos de pragas, ou ainda, como reguladores de crescimento de plantas. Sua capacidade de interferir no desenvolvimento e comportamento de organismos indesejados torna-o valioso na agricultura, no controle de insetos, no manejo de pragas e na proteção de culturas. Além disso, o oxima-, metoxi-fenil- também pode ser encontrado em formulações de produtos para cuidados pessoais, como loções e cremes, devido às suas propriedades antimicrobianas e conservantes.

Figura 13. Gráfico dos compostos identificados e qualificados como Oxima-, metoxi-fenil- em águas superficiais do Rio São Francisco com suas respectivas áreas.



Fonte: Autores (2023)

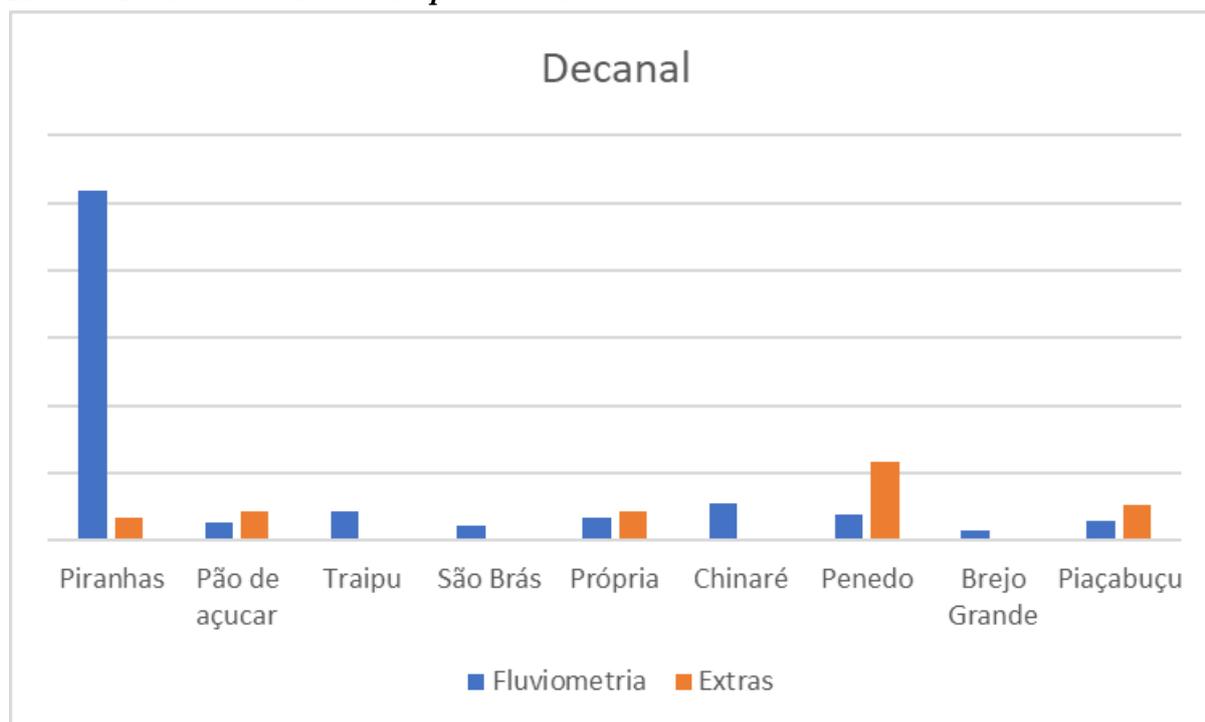
Figura 14. Perfil cromatográfico no Modo Scan da amostra de Chinaré.



Fonte: Autores (2023)

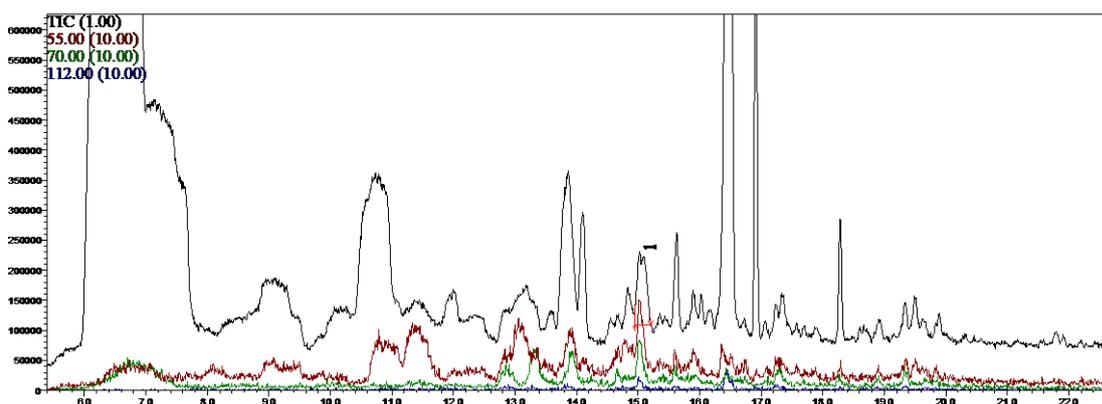
A figura 15 ilustra a comparação das áreas onde o Decanal foi identificado. A figura 16 mostra o perfil cromatográfico do município com maior área em tolueno e seus respectivos íons.

Figura 15. Compostos identificados e qualificados como Decanal em águas superficiais do Rio São Francisco com suas respectivas áreas.



Fonte: Autores (2023)

Figura 16. Perfil cromatográfico no Modo Scan da amostra de Piranhas.



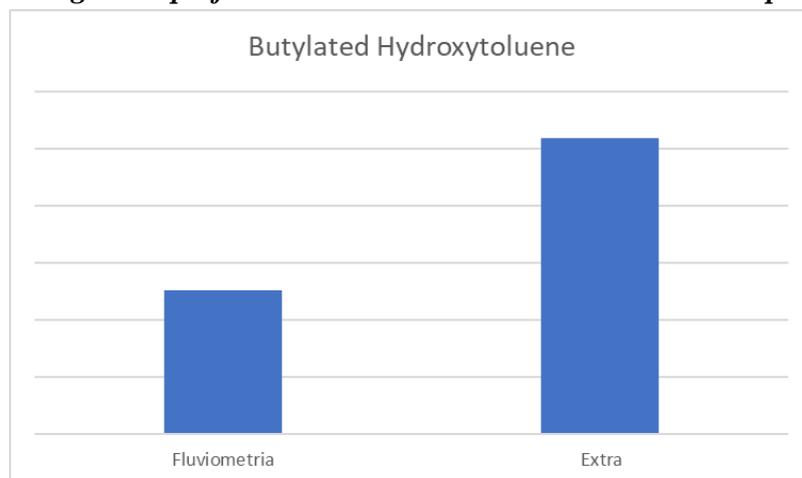
Fonte: Autores (2023)

A análise de dados e literário revelou que o composto Decanal também conhecido como decaldeído, é amplamente utilizado na indústria de fragrâncias devido ao seu aroma cítrico, sendo especialmente utilizado para criar tons cítricos em perfumes e produtos aromáticos. Além disso, o decanal é utilizado na fabricação de óleos cítricos sintéticos (PubChem, 2023)

Como podemos perceber na figura 15 o Decanal apresentou uma concentração significativamente elevada em Piranhas, superando em muito os demais municípios situados ao longo do Rio São Francisco. Em Penedo, detectou-se também a presença de decanal, embora apenas nos pontos de amostragem extra, seguido por Piaçabuçu e Propriá. É notável que o composto foi identificado em todos os municípios investigados, porém em concentrações mais baixas.

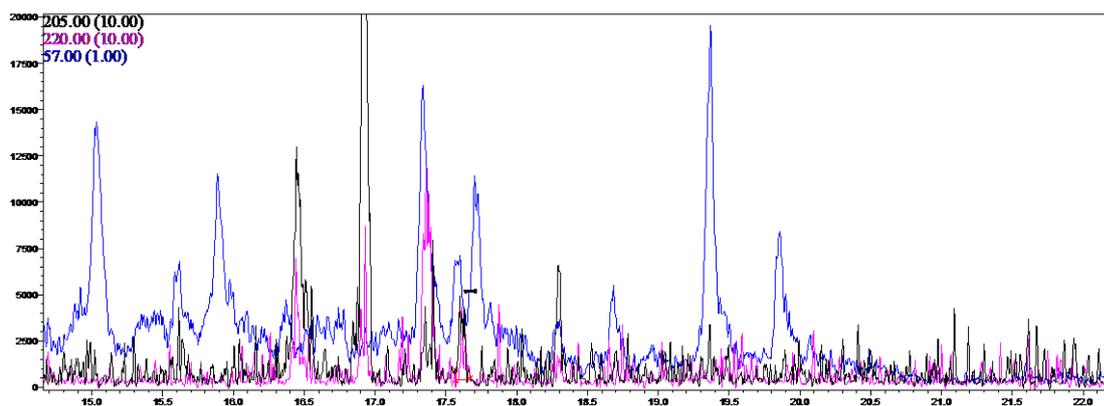
A Figura 17, mostra o comparativo em área do Butylated Hydroxytoluene identificado e qualificado. A figura 18 mostra o perfil cromatográfico de Propriá, único município percorrido onde foi identificado o composto.

Figura 17. Gráfico dos compostos identificados e qualificados como Hidroxitolueno Butilado em águas superficiais do Rio São Francisco com suas respectivas áreas.



Fonte: Autores (2023)

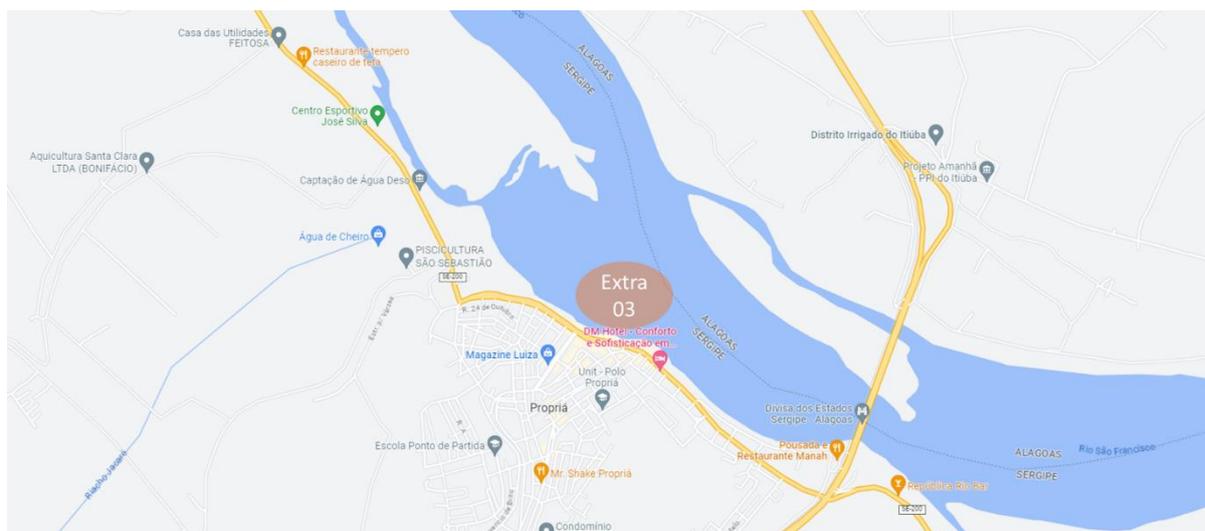
Figura 18. Perfil cromatográfico no Modo Scan da amostra de Piranhas.



Fonte: Autores (2023)

A presença de Hidroxitolueno Butilado foi identificada exclusivamente no município de Propriá. Pode observar-se, a partir da figura 19, que o composto se encontra principalmente no ponto extra 3 em Propriá.

Figura 19. A Imagem geográfica do ponto extra 03 onde foi identificado e qualificado o composto Hidroxitolueno Butilado em águas superficiais de Propriá.



Fonte: Autores (2023)

O Hidroxitolueno Butilado (BHT) é amplamente utilizado como aditivo alimentar e industrial devido às suas propriedades antioxidantes. É empregado na indústria alimentícia como BHT Grau Alimentício e BHT Grau Nutricional, e na indústria industrial como BHT Grau Técnico, encontrado em plásticos, elastômeros, ceras, óleo para transformadores elétricos, fluidos hidráulicos e aditivos de combustível. Além disso, é utilizado na prevenção da formação de peróxido em éter dietílico e outros produtos químicos de laboratório. O BHT pode estar presente em formulações de aditivos como ingrediente principal ou como parte de sua composição.

Tal composto apresenta alguns riscos associados ao seu uso. Em altas doses, pode causar irritação nos olhos e na pele. Além disso, estudos em animais sugerem que o BHT pode ser tóxico para o fígado e ter efeitos nocivos sobre o sistema reprodutivo. Embora não haja evidências conclusivas de seus efeitos cancerígenos em humanos, estudos em animais

mostraram que o BHT pode aumentar o risco de desenvolvimento de tumores. Alguns indivíduos também podem apresentar sensibilidade alérgica ao BHT (Todini, 2023).

A tabela 5 apresenta a classificação, enquanto sua aplicação, como também, sua classe toxicológica segundo “Resolução da Diretoria Colegiada, RDC 294 (2019), correlacionando com a ocorrência à jusante das cidades.

Tabela 5 Ocorrência e classificação dos pesticidas e substâncias químicas identificadas nos 6 municípios do Baixo São Francisco.

	Aplicação	Classe Toxicológica	Ocorrência
1,3-Diclorobenzeno	Inseticida	III	Todos os Municípios
Benzeno, Etilbenzeno e Xilenos	BTEX	III	Todos os Municípios
Tolueno	BTEX	III	Todos os Municípios
Decametilciclopentasiloxano	Fármaco	III	Todos os Municípios
Oxima-, metoxi-fenil-	Fungicida	III	Todos os Municípios
Decanal	Fármaco	III	Todos os Municípios
Hidroxitolueno Butilado	Cosmético	III	Propriá

Fonte: Autores (2023).

Dentre os 7 compostos identificados todos os compostos são classificados como medianamente tóxico (III).

Conclusões

A método SPME - GC/MS, desenvolvido neste trabalho, demonstrou ser fundamental para determinar a existência de pesticidas no Baixo São Francisco, com extrema sensibilidade e seletividade, atendendo a requisitos na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$, mesmo na presença de matéria orgânica, e em diferentes concentrações.

Os modos SIM e SCAN, aplicados na determinação dos pesticidas não foi possível a identificação podendo está relacionado a grandes vazões geradas pela grande quantidade de chuvas em fevereiro de 2022.

Nas amostras não foram identificados os compostos com grande toxicidade, apenas 7 deles foram qualificados, dentre eles: inseticidas, fungicidas, fármacos, cosméticos e hidrocarbonetos. Devido aos efeitos que estes pesticidas podem causar à saúde e ao meio ambiente, o monitoramento das águas é importante para a qualidade de vida.

Durante as análises dos teores de óleos e graxas (TOG) nas águas do Rio São Francisco, durante a V expedição, mesmo com altas vazões registradas, figuras 1 e 2, foi identificado a presença deste contaminante, mesmo em pequenas quantidades, porém relevantes. Muito provavelmente, além das contaminações por despejos lançados diretamente no Rio, quer seja na forma líquida ou mesmo sólidos com contaminação de óleos, destaca-se a contaminação por vazamento de combustíveis por embarcações. Outras contaminações, além das advindas por práticas locais

como lavagens de utensílios domésticos, animais e despejos de contaminantes de embarcações com serviços de restaurante também foram observados. Assim sugerimos que as análises sejam continuadas com maior periodicidade em pontos críticos das cidades ribeirinhas.

Este estudo mostrou-se fundamental para alertar e conscientização da população e responsáveis pela política pública e meio ambiente. Além disso, a ocorrência de novos contaminantes “não regulamentados” requer um monitoramento mais constante. Portanto, este estudo dará subsídios para a implementação de novas políticas e regulamentações específicas, fundamentais para alcançar e manter o equilíbrio saudável do meio ambiental.

Agradecimentos

Agradecer a todos que sempre acreditaram em mim, diferente da minha família que nunca me deu muito apoio.

Referências

- ABDULRA'UF, L.B. A. B.; WASIU, A. H. A; TAN, G.H. SPME Fibers for the Analysis of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables: A Review, **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 42, n. 2, p. 152-161, 2012.
- ACHIRAMAN, S., ARCHUNAN, G. Characterization of urinary volatiles in Swiss male mice (*Mus musculus*): bioassay of identified compounds. **J Biosci**, v. 27, n. 7, p. 679-686, 2002.
- ALCÂNTARA, H.R. & BRASIL, A.O.M. **Toxicologia Geral**. São Paulo: Organização Andrei Editora, p. 450, 1974.
- AMARAL, A. V. C.; ASSIS, P. R. FRANÇA, F. M. Intoxicação por organoclorado em Tamanduá-Bandeira - Relato de Caso. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.1, n.21, 2015, 1242 p. Disponível em <<https://www.conhecer.org.br/enciclop/2015b/agrarias/intoxicacao%20por%20organoclorado.pdf>> . Acesso em: 13 abr. 2022.
- ATSDR. Resumen de Salud Pública Heptaclo y epóxido de heptaclo. División de Toxicología y Medicina Ambiental, 2007. Disponível em < https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs12.pdf > . Acesso em: 13 abr. 2022.
- AYESHA, A.; SHAHID, R. Green Revolution: a review, **International Journal of Advances in Scientific Research**, v. 3, n. 12, p. 129-137, 2018.
- AZEVEDO, A. P. M. **Efeito de produtos químicos e ruído na gênese de perda auditiva ocupacional**. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública). Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004.
- BEDMAR, F.; COSTA, J. L.; SUERO, E.; GIMENEZ, D. Transport of atrazine and metribuzin in three soils of the humid pampas of Argentina. **Weed Technol**, v. 18, n. 1, p. 1-8, 2004
- BEIGEL, C.; DI PIETRO, L. Transport of triticonazole in homogeneous soil columns: In fl uence of nonequilibrium sorption. **Soil Sci Soc Am J**, v. 63, n. 5, p. 1077–1086, 1999.
- BERGSTRÖM, L. Leaching of agrochemicals in fi eld lysimeters—A method to test mobility of chemicals in soil. In: Cornejo J, J. P (eds). **Pesticide/Soil Interactions. Some Current Research Methods**, INRA, Paris, 2000.
- BHUVANESWARI, R.; NAGARAJAN, V.; CHANDIRAMOULI. R., DFT study on the adsorption properties of aldrin and dieldrin molecules on blue phosphorene nanotubes. **Physica B: Condensed Matter**, v. 626, p. 413545, 2022.
- BURALLI, R. J., RIBEIRO, H., IGLESIAS, V., MUÑOZ-QUEZADA, M.T., LEÃO, R.S., MARQUES, R.C., ALMEIDA, M.M.C., GUIMARÃES, J.R.D., Occupational exposure to pesticides and health symptoms among family farmers in Brazil. **Rev Saude Publica**, v. 54, p. 133, 2020.
- BUSS, D. F.; BAPTISTA, D. F., NESSIMIAN, J. L. Bases conceituais para a aplicação de biomonitoramento em programas de avaliação da qualidade da água de rios. **Cad. Saúde Pública**, v. 19, n. 2, p. 465-473, 2003.
- CAMPOS, K. Entenda o que está em jogo na nova lei dos agrotóxicos. Globo Rural, 20 jun. 2018. Disponível em: <<https://glo.bo/2lpGKNL>>.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Alfa-Hexaclorociclohexano, Beta-Hexaclorociclohexano e Lindano. Laboratório de Informações Toxicológicas. **Ficha de Informação Toxicológica (FIT)**. Governo de São Paulo, 2012. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp->

content/uploads/sites/24/2022/02/Alfa-Hexaclorociclohexano-Beta-Hexaclorociclohexano-e-Lindano.pdf>.
Acesso em: 13 abr. 2022.

CHOW, R., SCHEIDEGGER, R., DOPPLER, T., DIETZEL, A., FENICIA, F., STAMM, C., A review of long-term pesticide monitoring studies to assess surface water quality trends, **Water Research X**, v.9, p. 100064, 2020.

CONAMA 357. **Resolução CONAMA/MMA Nº 357**, de 17 de março de 2005. Disponível http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=450. Acesso em 11/11/2021.

FOGG, P.; BOXALL, A. B.; WALKER, A.; JUKES, A. Degradation and leaching potential of pesticides in biobed systems. **Pestic Manag Sci**, v. 60, n. 7, p. 645-654, 2004.

FOGG, P.; BOXALL, A. B.; WALKER, A.; JUKES, A. Leaching of pesticides from biobeds: Effect of biobed depth and water loading. **J Agric Food Chem**, v. 52, n. 20, p. 6217-6227, 2004.

FORSTER, L. M. K.; TANNHAUSER, M.; TANNHAUSER, S. L. Toxicologia do tolueno: aspectos relacionados ao abuso. **Revista de Saúde Pública**, v. 28, n. 2, p. 167-172, 1994.

FRESCURA, L.M., DE MENEZES, B.B., DUARTE, R., DA ROSA, M.B. Application of multivariate analysis on naphthalene adsorption in aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 3, p. 3329-3337, 2019.

GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M.; PLOEG, M. V. D.; ZEE, SJOERD E.A.T.M. VAN DE; R.; COEN J., Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management, **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57-65, 2015.

GUEDES, R.N.C., PICANÇO, M., PEREIRA, E., SILVA, É.M., SILVA, G.A., SOUSA, F.F., Características dos principais grupos de inseticidas e acaricidas, In book: **Produtos fitossanitários (fungicidas, inseticidas, acaricidas e herbicidas)**, p.489-518 2008.

GUNESER, O.; DEMIRKOL A.; YUCEER, Y. K.; TOGAY, S. O.; HOSOGLU, M. I.; ELIBOL, M., Production of flavor compounds from olive mill waste by *Rhizopus oryzae* and *Candida tropicalis*, **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 48, n. 2, p. 275-285, 2017.

GUPTA, P.K., Chapter 45 - Toxicity of Fungicides, Editor(s): **Ramesh C. Gupta, Veterinary Toxicology (Third Edition)**, Academic Press, 2018, 569-580 p.

HWANG B.H., LEE M.R., Solid-phase microextraction for organochlorine pesticide residues analysis in Chinese herbal formulations. **J Chromatogr A**, v. 898, n. 2, 2000, 245-56 p.

IBRAHIM, H.M., & AL-TURKI A.M., Assessment of the Environmental Risk of Pesticides Leaching at the Watershed Scale under Arid Climatic Conditions and Low Recharge Rates, **Water**, v. 12, n. 2, p. 418, 2000.

JARDIM, I.C.S.F., ANDRADE, J.A., QUEIROZ, S.C.N., Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global – um enfoque às maçãs, **Quim. Nova**, v. 32, n. 4, p. 996-1012, 2009.

KATAGI, T., Soil Column Leaching of Pesticides, **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, v.221, p. 1-105, 2009.

LOOMIS D, GUYTON K, GROSSE Y, EL GHISSASI F, BOUVARD V, BENBRAHIM-TALLAA L, GUHA N, MATTOCK H, STRAIF K, Carcinogenicity of lindane, DDT, and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **The Lancet Oncology**, v. 16, n. 8, p. 891-892. 2015.

LI, J., ZHOU, X., ZHANG, C., ZHAO, Y., ZHU, Y., ZHANG, J., BAI, J., XIAO, X., The Effects of Carbendazim on Acute Toxicity, Development, and Reproduction in *Caenorhabditis elegans*, **J. Food Quality**, v.2020 p. 6, 2020.

MAJZIK-SOLYMOŠ E, VISI E, KÁROLY G, BEKE-BERCZI B, GYÖRFIL L. Comparison of extraction methods to monitor pesticide residues in surface water. **J Chromatogr Sci.**, v.39, n.8, p. 325-31, 2001.

MARCHI, G.; MARCHU, E. C. S.; GUIMARÃES, T. G.; Os herbicidas são compostos exterminadores de ervas, **Technical Report**, Embrapa, 2008.

MARIA, J. P., NAGARAJAN, V., CHANDIRAMOULI, R., Chemosensing nature of black phosphorene nanotube towards C₁₄H₉Cl₅ and C₁₀H₅Cl₇ molecules – a first-principles insight. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1196, p. 113109, 2021.

MENEZES FILHO A, DOS SANTOS FN, PEREIRA PA. Development, validation and application of a methodology based on solid-phase micro extraction followed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (SPME/GC-MS) for the determination of pesticide residues in mangoes. **Talanta**, v. 81, n. 2, p. 346-54, 2010.



- MONTAGNER, C.C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R.D., Contaminantes Emergentes em Matrizes Aquáticas do Brasil: Cenário Atual e Aspectos Analíticos, Ecotoxicológicos e Regulatórios, **Quim. Nova**, v. 40, n. 9, 2017.
- MORAES, R. F., Agrotóxicos no Brasil: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória. IPEA, 2019.
- MÜHLEN, C.V., LANÇAS F.M., SPME-GC-MS determination of selected aniline pesticides in surface water, **Scientia Chromatographica; Instituto Internacional de Cromatografia**, v. 6, n. 2, p. 117-123, 2014.
- NASCIMENTO, R. F., CLÉCIO, A. A., BARBOSA, P. G. A., SILVA, V. P. A., ebook entitled: Advances in chromatographic analysis, **Federal University of Ceara, Fortaleza, Brazil**, 2019.
- NATANGELO, M., TAVAZZI, S., FANELLI, R., BENFENATI, E., Analysis of some pesticides in water samples using solid-phase microextraction-gas chromatography with different mass spectrometric techniques. **J Chromatogr A**; v. 859, n. 2, p. 193-201, 1999.
- NORMAN Network, Rede de laboratórios de referência, centros de pesquisa e organizações relacionadas para monitoramento de substâncias ambientais emergentes, 2022. Disponível em (www.norman-network.net). Acesso em 17/10/2021
- NUNES, A.C.S., SIDNEI, M., MARCELO, M., The Use of Pesticides In Brazil And The Risks Linked To Human Health, **Brazilian Journal of Development**. v. 7, n. 4, p. 37885-37904, 2021.
- OLIVEIRA, J. P. R., Estudo dos poluentes orgânicos persistentes (POPs) em regiões industriais da Grande São Paulo - via cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) e captura de elétrons (GC-ECD). **Dissertação de Mestrado**. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011
- PIZZOCHERO, A. C.; TORRE, A.; SANZ, P.; NAVARRO, I.; MICHEL, Loïc N.; LEPOINT, G.; DAS, K.; SCHNITZLER, J. G.; CHENERY, S. R.; MCCARTHY, I. D.; MALM, O.; DORNELES, P.R; MARTÍNEZ, M. Á., Occurrence of legacy and emerging organic pollutants in whitemouth croakers from Southeastern Brazil, **Science of The Total Environment**, v. 682, p. 719-728, 2019.
- PNQA, Programa Nacional de Avaliação da Qualidade das Águas. Agência Nacional de Águas. 2022. Disponível em <http://pnqa.ana.gov.br/pnqa.aspx>. Acesso em 11/11/2021.
- PRATHAP, M., SRIVASTAVA, R., Electrochemical reduction of lindane (γ -HCH) at NiCo₂O₄ modified electrode, **Electrochimica Acta**, v. 108, p. 145-152, 2013.
- PUBCHEM. PubChem Compound Summary for CID 3036, Clofenotane, 2022. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Clofenotane>>. Acesso em: 13 abr. 2022.
- PUBCHEM. PubChem Compound Summary for CID 5993, Chlordane, 2004. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chlordane>>. Acesso em: 13 abr. 2022.
- RAINA, R., Chemical Analysis of Pesticides Using GC/MS, GC/MS/MS, and LC/MS/MS, **Book Pesticides Edited by Margarita Stoytcheva**, 2011.
- RIBEIRO, M.L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; MARCHI, M. R. R., Contaminação De Águas Subterrâneas Por Pesticidas: Avaliação Preliminar, **Quim. Nova**, v. 30, n. 3, p. 688-694, 2007.
- RIGOTTO, R.M., VASCONCELOS, D.P., ROCHA M.M., Pesticide use in Brazil and problems for public health, **Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro**, v. 30, n. 7, p. 1360-1362, 2014.
- SALLORENZO, L.; Controle da poluição por agrotóxicos: governo novo traz esperança, 2013, <https://www.sinprodf.org.br/controle-da-poluicao-por-agrotoxicos-governo-novo-traz-esperanca/#:~:text=Segundo%20outra%20reportagem%20da%20Ag%C3%Aancia,Minist%C3%A9rio%20da%20Sa%C3%BAde%2C%20mostra%20que>, acesso em 10/06/2023
- SANKHLA, M.S., KUMARI, M., SHARMA, K., KUSHWAH, R.S., KUMAR, R., Water Contamination through Pesticide & Their Toxic Effect on Human Health, **International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology (IJRASET)**, v. 6, n. 1, p. 967-969, 2018.
- SAQUIB, SYED; YADAV, AMIT KUMAR; PRAJAPATI, KALP BHUSAN. Contamination of Water Health - Risk Assessment and Treatment Strategies. **Chapter 19 - Emerging pollutants in water and human health, Academic Press**, v. 1, p. 285-299, 2021.
- SOLOMON, B., Socioeconomic analysis options for pesticides management in developing countries: A review, **Environmental Practice**, v.17, n. 1, p. 1-12, 2015.
- STAUFFER, E., DOLAN, J. A., NEWMAN, R., Interpretation of Ignitable Liquid Residues Extracted from Fire Debris. Fire Debris Analysis, **Academic Press**, p. 441-493, 2008.



VASILJEVIĆ, T., DUJAKOVIĆ, N., RADIŠIĆ, M., GRUJIĆ, S., LAUŠEVIĆ, M., DIMKIĆ, M., Methods for monitoring of pesticide residues in water: current status and recent trends. *Water Sci Technol*; v. 66, n.5, p. 965–975, 2012.

VERMEERSCH, K., WANG, L., MCDONALD, J., STYCZYNSKI, M., Distinct metabolic responses of an ovarian cancer stem cell line. *BMC systems biology*, v.8, n. 134, 2014.

WILLIAMS, M., The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, 15th Edition, Edited by M.J.O'Neil, **Royal Society of Chemistry**, v.74, n. 5, p. 339-339, 2013.

WROBEL, M.H., Do chlorinated insecticides (aldrin and DDT) or products of their transformations (dieldrin and DDE) impair signal transfer from regulators (oxytocin and relaxin) of bovine myometrium motility in vitro?, *Environmental Research*, v. 167, p. 234-239, 2018.