

Praguicidas em águas subterrâneas do Sistema Aquífero Guarani em uma área de monocultura de cana-de-açúcar

O Sistema Aquífero Guarani (SAG) é um dos maiores reservatórios de água subterrânea do Brasil e do mundo, que abastece integralmente o município de Ribeirão Preto-SP. O objetivo do presente estudo foi determinar de maneira simultânea, praguicidas de uso canavieiro em amostras de água de áreas de recarga do SAG. Foram analisadas amostras de 11 poços durante as estações chuvosa e seca. No período chuvoso foram detectados traços de metribuzin, molécula caracterizada por alta solubilidade em água e baixa retenção na matéria orgânica. No período de seca foram detectadas as moléculas diazinona e fenitrotiona, possíveis interferentes que podem estar sendo usados nos cultivos do município. Os resultados demonstram que as águas do SAG no município de Ribeirão Preto estão sendo contaminadas por praguicidas. Apesar das concentrações estarem abaixo dos limites determinados pela Portaria nº 888 do Ministério da Saúde (2021), os achados do presente estudo indicam que o monitoramento da qualidade das águas em áreas de recarga do SAG deve ser contínuo, para verificar possíveis riscos à saúde da população abastecida.

Palavras-chave: Aquífero Guarani; Água de abastecimento; Cana de açúcar; Cromatografia à gás; Herbicidas.

Pesticides in Guarani Aquifer System groundwaters in a sugarcane monoculture area

The Guarani Aquifer System (GAS) is one of the largest groundwater reservoirs in Brazil and in the world, which supplies the entire Ribeirão Preto municipality. The aim of this study was to simultaneously determine pesticides for sugarcane use in water samples from GAS recharge areas. Samples from 11 wells were analyzed during the rainy and dry seasons. In the rainy season, traces of metribuzim were detected, a molecule characterized by high water solubility and low retention in organic matter. In the dry period, diazinone and fenitrothion molecules were detected, those were possible interfering agents that may be being used in the municipality's crops. The results demonstrate that the GAS waters in Ribeirão Preto are being contaminated by pesticides. Despite the concentrations being below the limits determined by Ordinance No. 888 of the Ministry of Health (2021), the findings of the present study indicate that the monitoring of the water quality in areas of GAS recharge should be continuous, to verify possible risks to the health of the supplied population.

Keywords: Drinkwater; Guarani Aquifer; Sugarcane; Gas chromatography; Pesticides.

Topic: **Química Agrícola e Ambiental**

Received: **02/02/2022**

Approved: **24/02/2022**

Reviewed anonymously in the process of blind peer.

Cassio Freire Beda
Universidade de São Paulo, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/1238003784720537>
susis@eerp.usp.br

Brisa Maria Fregonesi
Universidade de São Paulo, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9338180015152963>
<http://orcid.org/0000-0002-6800-8629>
brisa_fregonesi@yahoo.com.br

Carolina Sampaio Machado
Universidade de São Paulo, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/7327234462668291>
<http://orcid.org/0000-0002-7202-1383>
cafsusp@gmail.com

Guilherme Sgobbi Zagui
Universidade de São Paulo, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/4995335098020430>
<http://orcid.org/0000-0002-6104-4360>
sgobbizagui@gmail.com

Gabriel Pinheiro Machado
Universidade de São Paulo, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/0603912846069251>
<http://orcid.org/0000-0001-7038-3180>
gabrielpmachado@usp.br

Thais Vilela Silva
Universidade de São Paulo, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9319745887550894>
<http://orcid.org/0000-0002-5817-9272>
susis@eerp.usp.br

Guilherme Carnio Della Torre
Universidade de São Paulo, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9717267059630374>
<http://orcid.org/0000-0003-1077-5056>
susis@eerp.usp.br

Danilo Vitorino dos Santos
Universidade de São Paulo, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9139724359827012>
<http://orcid.org/0000-0002-3884-3236>
danilo@usp.br

Bruno Spinosa Martinis
Universidade de São Paulo, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/9145848221654771>
<http://orcid.org/0000-0002-2702-5190>
martinis@usp.br

Cristina Filomêna Pereira Rosa Paschoalato
Universidade de São Paulo, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/8215248909508371>
<http://orcid.org/0000-0001-9074-9784>
susis@eerp.usp.br

Susana Segura Muñoz
Universidade de São Paulo, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/1241331192997055>
<http://orcid.org/0000-0002-6720-8231>
susis@eerp.usp.br



DOI: 10.6008/CBPC2179-6858.2022.002.0005

Referencing this:

BEDA, C. F.; FREGONESI, B. M.; MACHADO, C. S.; ZAGUI, G. S.; MACHADO, G. P.; SILVA, T. V.; TORRE, G. C. D.; SANTOS, D. V.; MARTINIS, B. S.; PASCHOALATO, C. F. P. R.; MUÑOZ, S. S. Praguicidas em águas subterrâneas do Sistema Aquífero Guarani em uma área de monocultura de cana-de-açúcar. *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, v.13, n.2, p.51-59, 2022. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2022.002.0005>

INTRODUÇÃO

Os praguicidas, tais como herbicidas, inseticidas, fungicidas e nematicidas, têm sido amplamente utilizados em culturas agrícolas com a finalidade de minimizar as perdas na produtividade atribuídas ao ataque de pragas. Entretanto, substâncias químicas quando são introduzidas no ambiente podem se inserir na atmosfera, na litosfera, na hidrosfera ou na biosfera por diferentes mecanismos, como volatilização, solubilização, adsorção, percolação, lixiviação, entre outros (FENNER et al., 2013; MENCHEN et al., 2017). Estima-se que apenas 0,1% do total dos praguicidas aplicados nas áreas agrícolas atuam no seu alvo, sendo o restante disperso no ambiente (COLOMBINI et al., 1998; PALMA et al., 2011). Além disso, 60 a 70% da água precipitada sobre as áreas continentais infiltram-se no solo podendo carregar esses tipos de poluentes (CARVALHO et al., 2014).

Uma das grandes preocupações no contexto da saúde pública se deve a elevada persistência dos praguicidas no ambiente, bem como sua acumulação na cadeia alimentar, o que mostra a necessidade de monitoramento constante em matrizes ambientais. Neste cenário, o Brasil ocupa o primeiro lugar entre os países que mais utilizam praguicidas no mundo (MIORIN et al., 2016). Estudos têm evidenciado presença desses contaminantes em águas superficiais (DIAS et al., 2016), ao passo que vem aumentando a preocupação em relação a contaminação das águas subterrâneas (GOMES et al., 2014; POSTIGO et al., 2015).

O Sistema Aquífero Guarani (SAG) é um dos maiores reservatórios de água doce subterrânea do mundo, com abrangência em quatro países (Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai), sendo sua maior extensão no Brasil. Sua área ocupa parte de oito estados, com cerca de 1,2 milhões de km² e estimativa de volume em 37 mil km³, abastecendo parcial ou totalmente mais de 100 cidades. O SAG é altamente exposto à contaminação devido à extensiva exploração agrícola em áreas de recarga, consideradas como naturalmente vulneráveis (SOARES et al., 2020).

O município de Ribeirão Preto, SP, Brasil, é integralmente abastecido pelo SAG, sendo sua principal atividade agrícola, o cultivo de cana de açúcar, que o caracteriza como um dos maiores produtores de açúcar e álcool no âmbito nacional e internacional (KOHLHEPP, 2010). Os solos das áreas de recarga, próximas da região de Ribeirão Preto, estão classificados como Latossolo Vermelho Eutroférico (LVef) e Latossolo Vermelho Distroférico (LVdf) que conferem elevada susceptibilidade à infiltração de solutos, constituindo uma carga contaminante no aquífero.

Entre os praguicidas de maior uso canavieiro no Brasil, destacam-se o acetocloro, ametrina, amicarbazona, atrazina, carbofurano, clomazona, diuron, glifosato, hexazinona, imazapique, imazapir, imidacloprido, metribuzin, MSMA, paraquate, picloran, simazina, s-metolacoloro, sulfentrazone, tebuthiuron, tiametoxam, trifloxissulfurom sódico, trifluralina e 2,4-D (BEDA, 2014). Tais compostos apresentam elevada toxicidade, persistência no ambiente e/ou alta mobilidade, evidenciando a necessidade de monitoramento em águas superficiais e subterrâneas que possam ser impactadas pelas práticas agrícolas locais (ARMAS et al., 2005; CERDEIRA et al., 2005; BEDA, 2014; VIEIRA et al., 2020). Neste sentido, o objetivo do presente estudo foi avaliar a presença de praguicidas de uso canavieiro e interferentes (praguicidas aplicados em

outras culturas, que não sejam cana-de-açúcar) na água subterrânea em pontos próximos a áreas agrícolas, dentro da área de recarga do SAG.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo e coleta das amostras

Foram selecionados 11 poços utilizados como fonte de captação para abastecimento de água do município de Ribeirão Preto, SP (Figura 1). Para a seleção dos poços consideraram-se os seguintes critérios: 1) Poços localizados dentro da área de recarga e afloramento do SAG; 2) Poços pertencentes ao sistema público de abastecimento de água do município; 3) Poços ativos; 4) Poços com localização próxima a áreas de cultivo de cana-de-açúcar; 5) Poços com baixos níveis piezométricos; 6) Poços localizados em regiões com menor altimetria.

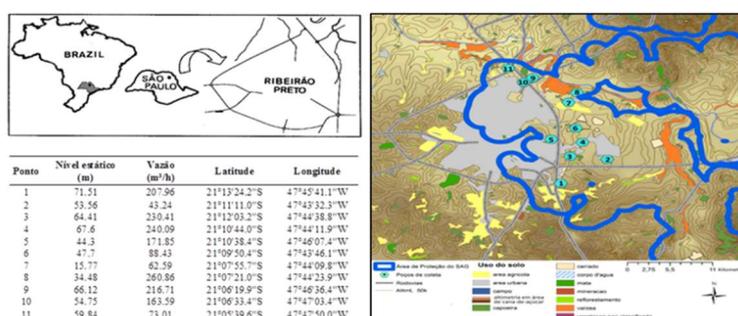


Figura 1: Localização, nível estático e vazão dos poços de água subterrânea próximos a áreas agrícolas dentro da área de proteção do SAG. Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil.

As coletas de água nos poços foram autorizadas pela instituição municipal responsável (OF.1542/12-GS). Foram realizadas duas campanhas de coleta de água, sendo uma na estação chuvosa e uma na estação seca. As amostras de água foram coletadas em frascos âmbar de 1L, previamente lavados com solução detergente Extran neutro, metanol HPLC e acetona HPLC, e armazenadas a -4°C. As análises foram efetuadas no prazo máximo de três dias após a coleta.

Método analítico

Realizou-se extração em fase sólida (SPE) para determinação de praguicidas nas amostras de água, utilizando discos Empore Disk (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA) de politetrafluoroetileno (PTFE). Posteriormente, os analitos foram detectados e quantificados por cromatografia em fase gasosa com detector termiônico (GC-TSD - modelo CP-3800) acoplado com *Varian Autosampler* CP-8400 (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA). Para validação do método, os padrões analíticos de trifenilfosfato (padrão interno), atrazina (ATZ), ametrina (AMT), simazina (SMZ), hexazinona (HXZ), metribuzim (MTB), tebutiurrom (TEBU), acetocloro (ACTC) e do subproduto da atrazina, desetilatraxina (DST-A) (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA) foram diluídos em acetato de etila (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA) para obter uma concentração de 100 µg mL⁻¹, assim como as substâncias utilizadas na análise dos interferentes dicloróvos, diazinona, metil paration, fenitrotiona, clorpirifós e cafeína (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA).

Inicialmente, todos os materiais foram lavados com solução detergente Extran MA02 neutro sem fósforo 2% (v v⁻¹) (Merck, RJ, Brasil), mantidas em solução de ácido nítrico 20% (v v⁻¹) de grau PA (Química Moderna, Brasil) por no mínimo 4 h e posterior enxágue com água destilada.

Os discos foram fixados e embebidos de 5 mL de metanol durante 1min e conectados a uma bomba à vácuo com pressão mínima (Merck Millipore, Darmstadt, Alemanha). Transcorrido o tempo, foram adicionados 10 mL de água ultrapura (Milli-Q) e em seguida 1L da amostra contendo 5 µL da solução do padrão interno (100 µg mL⁻¹), à pressão de 15 mmHg e vazão de 75 mL min⁻¹. O *clean-up* com 10 mL de água ultrapura (Milli-Q) foi feito a uma pressão de 20 mmHg. Os analitos foram eluídos com 5 mL de acetato de etila a pressão mínima por 30 segundos e 5 mmHg por 50 segundos. O processo de eluição dos analitos foi realizado em duplicata.

Condições cromatográficas

A detecção dos praguicidas foi realizada em coluna capilar GC DB-5 (60 m x 0,25 mm e 0,25 µm) (J&W Scientific - Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EUA), que obteve a separação completa dos analitos no cromatograma. As condições analíticas estabelecidas para o uso desta coluna estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições analíticas para uso da coluna capilar GC DB-5.

T Inicial(°C)	Taxa de Aquecimento (°C min ⁻¹)	Tempo de Permanência (min.)	Tempo de Corrida(min.)
120	-	-	-
150	20	2	3,5
180	3	-	13,5
240	10	-	19,5
300	30	6	27,5

Os gases utilizados foram nitrogênio (pureza 99,996%), ar sintético (pureza 99,999%) e hidrogênio (pureza 99,995%) (White Martins, Brasil). O fluxo dos gases foi ajustado em: 1,0 mL min⁻¹ para nitrogênio, 7 mL min⁻¹ para ar sintético e 175 mL min⁻¹ para hidrogênio. O injetor operou a 240 °C e o detector a 300 °C. As amostras e/ou analitos foram injetados em modo *splitless*, em volume de 1 µL.

Foi realizada a fortificação e análise de uma amostra de água subterrânea com ATZ, AMT, SMZ, HXZ, MTB, TEBU, DST-A e o trifenilfosfato (padrão interno - P.I.) em concentração de 2,2 µg L⁻¹, a fim de se obter os tempos de retenção dos analitos (Figura 2).

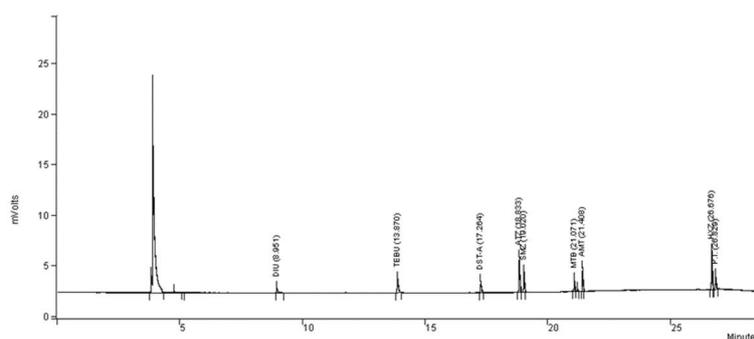


Figura 2: Cromatograma de água fortificada com os analitos: atrazina (ATZ), ametrina (AMT), simazina (SMZ), hexazinona (HXZ), metribuzim (MTB), tebutiurum (TEBU), acetocloro (ACTC), o subproduto desetilatrizona (DST-A) em 2,2µg L⁻¹ e o trifenilfosfato (P.I.).

De acordo com a Figura 2, os tempos de retenção dos analitos foram de 8,95 min para DIU, 13,87 min para TEBU, 17,26 min para DST-A, 18,83 min para SMZ, 19,02 min para ATZ, 21,07 min para MTB, 21,40 min para AMT, 26,67 min para HXZ e 26,83 min para P.I.

Análise de dados

Foi avaliada a presença dos analitos quando se apresentaram em concentrações acima dos limites de detecção (LD). As concentrações foram analisadas quando se apresentaram acima dos limites de quantificação do método (LQ), das quais, foram comparadas com os valores máximos permitidos (VMP) determinados pela Portaria nº 888 de 04 de maio de 2021, do Ministério da Saúde (2021) e com as diretrizes da *Guidelines for Drinking-water Quality*, da Organização Mundial da Saúde (2017).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da determinação de praguicidas nos 11 poços analisados nos períodos de chuva e seca indicam que traços de metribuzim (MTB) foram determinados nos pontos 2 e 3, com tempo de retenção de 21,03 min. no período chuvoso. Considerando a similaridade dos cromatogramas, está apresentado a seguir o referente ao ponto 3 (Figura 3).

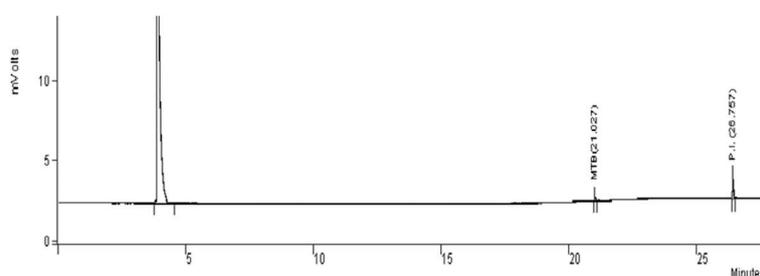


Figura 3: Cromatograma evidenciando traços de MTB em amostra de água subterrânea coletada no ponto 3 no período chuvoso.

Embora a concentração do MTB não esteja dentro da faixa de quantificação do método, estima-se que seja igual ou maior que o limite de detecção do método para a molécula, que é de $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$, e inferior ao limite inferior de quantificação de $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$. O MTB possui elevado potencial de lixiviação e percolação devido à alta solubilidade em água ($1,03 \times 10^3 \text{ mg L}^{-1}$) e baixa retenção na matéria orgânica do solo, segundo seu coeficiente de sorção normalizado pela fração de carbono orgânico do solo (Koc) de 106 L kg^{-1} . O MTB apresenta meia-vida estimada em 140 dias em solo e sua grande utilização em culturas brasileiras e seu alto potencial de lixiviação tem suscitado preocupações quanto à contaminação das águas subterrâneas (SILVA JUNIOR et al., 2015; LUCAS et al., 2020).

Estudos evidenciam grande capacidade de mobilidade do MTB, que quanto maior a precipitação a qual as moléculas do praguicida foram submetidas, maior a profundidade de lixiviação no solo (SILVA JUNIOR et al., 2015; LUCAS et al., 2020). Tal fato corrobora os achados no presente estudo, uma vez que foram encontrados traços de MTB em amostras de águas subterrâneas em áreas de recarga do SAG, em períodos de maior precipitação.

A ingestão de traços de MTB pode causar efeitos adversos à saúde, como atrasos na ossificação e redução do peso corporal (EFSA, 2006; SAMIR et al., 2020). Estudos realizados com ratos que foram expostos à MTB demonstraram o aumento da mortalidade das próximas gerações (EFSA, 2006; SAMIR et al., 2020). Embora a molécula tenha sido detectada nas amostras dos pontos de coleta 2 e 3, não se pode afirmar que a quantidade encontrada possa induzir algum efeito adverso na população abastecida pela água, visto que por estar abaixo do LQ, não foi possível quantificar suas concentrações e consequentemente comparar com os valores máximos permitidos da legislação brasileira e diretrizes da OMS (WHO, 2017; BRASIL, 2021). Contudo, é reconhecido que a ingestão da água de consumo é uma via de exposição ao MTB.

No período seco, as análises das amostras não apresentaram traços de nenhum dos praguicidas selecionados para o estudo. No entanto, foi verificada a presença de dois possíveis interferentes, nos pontos 2 e 10, que apresentaram picos cromatográficos nos tempos de retenção característicos de diazinon e fenitrotiona, respectivamente (Figura 4).

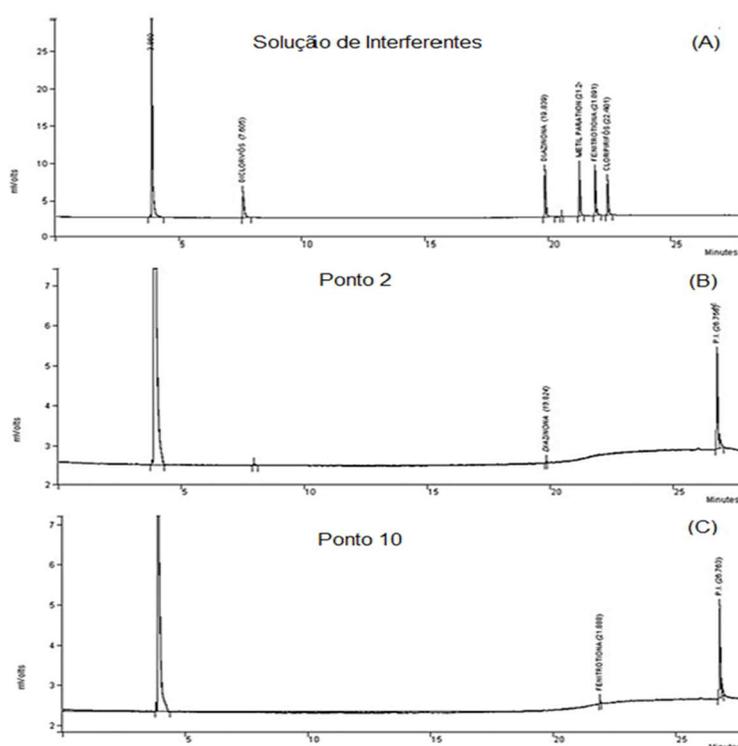


Figura 4: Cromatogramas das análises dos padrões de interferentes (A) e das amostras coletadas no ponto 2 (B) e no ponto 10 (C).

A diazinon (acaricida) e fenitrotiona (formicida) foram encontradas nas amostras de água são praguicidas indicados para as culturas de frutas cítricas, maçã, algodão, cebola, crisântemo e soja (BRASIL, 2021). No entanto, sua presença em áreas de monocultura de cana de açúcar, infere que o seu uso possa estar ocorrendo fora das recomendações do produto e do órgão regulador, e/ou possa haver pequenos cultivos desses vegetais próximos aos pontos de coleta em que foram encontradas essas substâncias (BRASIL, 2021).

De acordo com os resultados obtidos, nenhum dos praguicidas analisados no presente estudo ultrapassou os limites da legislação brasileira. No mesmo sentido, Torres et al. (2015) analisaram amostras

de água subterrânea do SAG, em diferentes municípios, visando verificar o enquadramento nos valores máximos permitidos de cada agrotóxico em relação à Portaria nº 888/2021. Seus achados revelaram a ausência de agrotóxicos, indicando a potabilidade dessas amostras de água.

A análise de praguicidas em água apresenta dificuldades na sua execução, uma vez que os analitos possuem diferentes propriedades físicas e químicas, além de se apresentarem em baixas concentrações em comparação com a quantidade de compostos interferentes (BRONDI et al., 2005). A técnica SPE empregada em discos de extração representa uma alternativa consolidada para concentração de analitos e validação de métodos, com alta reprodutibilidade e excelente recuperação, que permite a diminuição de interferentes (CALDAS et al., 2011). Em termos de instrumentação analítica, a Cromatografia em Fase Gasosa Acoplada a Detector Termiônico (GC-TSD) apresenta alta seletividade e sensibilidade para análise de compostos contendo nitrogênio e fósforo em suas estruturas, tais como os praguicidas. Mediante essa técnica, foi possível também a detecção de subprodutos de praguicidas caracterizados por apresentarem alta persistência ambiental, elevada toxicidade e/ou considerável potencial de lixiviação. Nesse contexto, representa uma técnica adequada para implementação em instituições de países em desenvolvimento onde existem extensas áreas de monocultura de cana-de-açúcar, como o Brasil.

Embora as análises tenham sido pontuais, foi possível a detecção de praguicidas de amplo uso em culturas de cana-de-açúcar e outros plantios, o que evidencia o alcance dessas substâncias nos lençóis freáticos da região e um possível fator de risco para a saúde da população e meio ambiente, caso quantidades maiores de praguicidas atinjam áreas de recarga do SAG, em períodos que não foram contemplados pelo presente estudo. Essa preocupação é reforçada pela possibilidade das normas de aplicação do produto, não estarem sendo seguidas, devido aos traços de defensivos de outras culturas encontrados. Esses achados podem levantar a hipótese dos agricultores não terem sido orientados para uso correto dos produtos, o que também pode abrir possibilidade para uso de dosagem e métodos de aplicação inadequados e conseqüentemente, aumentar as concentrações de praguicidas no meio e a exposição dos consumidores. Um estudo realizado no Ceará corrobora essa hipótese, ao ter identificado que a grande maioria dos agricultores, não conheciam a classificação toxicológica das substâncias, aplicavam dosagens altas nas plantações e descartavam de maneira incorreta as embalagens vazias (AMARO et al., 2021).

O estudo evidencia a necessidade de se realizar o monitoramento contínuo das águas subterrâneas da região de Ribeirão Preto, de estudos que avaliem o risco à saúde, mediante à exposição de substâncias de uso em lavouras, e da educação da população, agricultores e trabalhadores que manipulam defensivos agrícolas.

CONCLUSÕES

O método multirresíduo desenvolvido para análise dos praguicidas atrazina, ametrina, simazina, metribuzin, hexazinona, tebuthiuron, e do subproduto da atrazina, desetilatraxina, em amostras de água subterrânea permitiu quantificar os analitos simultaneamente. A presença do analito metribuzim (MTB) nos

pontos de coleta 2 e 3 na estação chuvosa; e dos interferentes dinazona e fenitrotiona nos pontos de coleta 2 e 10 na estação seca, que não são comumente empregados em culturas de cana-de-açúcar, mostra que as águas na área de recarga do SAG no município podem estar sendo contaminadas pela aplicação de praguicidas nos cultivos da região. Embora as concentrações das moléculas estivessem abaixo das determinadas pela Portaria nº 888/2021, o monitoramento ambiental contínuo das águas subterrâneas, bem como o controle do uso dessas substâncias, deve ser realizado para garantir a qualidade da água para o consumo e diminuir os riscos à saúde pública.

AGRADECIMENTOS: Ao Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto pela autorização da coleta de amostras de água subterrânea nos poços de abastecimento público de Ribeirão Preto (OF.1542/12-GS). A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (processo nº 2013/07238-2) pelo auxílio financeiro e pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

AMARO, B. B. D. F.; CORREIA, D. B.; FREITAS, R. A.; TEIXEIRA, P. H. R.; NASCIMENTO, C. A.; PEREIRA, C. M.; SILVA, J. R. L.; SILVA, M. S. A.; CRUZ, G. V.; QUEIROZ, M. B.; OLIVEIRA, J. P. C.; SILVA, R. A. R.; MACEDO, G. F.; KAMDEM, J. P.. A biossegurança no uso de agrotóxicos na percepção de agricultores do Distrito de Cuncas, Barro – Ceará: Saúde física e ambiental. **Research, Society and Development**, v.10, n.1, p.e15610111644-e15610111644, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i1.11644>

ARMAS, E. D.; MONTEIRO, R. T. R.; AMÂNCIO, A. V.; CORRÊA, R. M. L.; GNERCIO, M. A.. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco da poluição hídrica. **Química Nova**, v.28, n.6, p.975-982, 2005.

BEDA, C. F.. **Avaliação de agrotóxicos de uso canavieiro em águas subterrâneas:** uma proposta para o Sistema Aquífero Guarani. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2014.

BRASIL. **Portaria nº 888 do Ministério da Saúde.** Dispõe sobre procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: MS, 2021.

BRONDI, S. H. G.; LANÇAS, F. M.. Development and validation of a multi-residue analytical methodology to determine the presence of selected pesticides in water through liquid chromatography. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.16, n.3, 2005.

CALDAS, S. S.; GONÇALVES, F. F.; PRIMEL, E. G.; PRESTES, O. D.; MARTINS, M. L.; ZANELLA, R.. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, v.34, n.9, p.1604-1617, 2011.

CARVALHO, R. R.; TARTARI, R.; RADMANN, V.; PAGANI, C. H.

P.. Monitoramento da vazão em rios da região sul do Amazonas. **EDUCAmazônia**, v.12, n.1, p.8-27, 2014.

CERDEIRA, A. L.; SANTOS, N. A. G.; PESSOA, M. C. P. Y.; GOMES, M. A. F.; LANCHOTE, V. L.. Herbicide leaching on a recharge area of Guarany Aquifer in Brazil. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v.40, n.1, p.159-165, 2005.

COLOMBINI, M. P.; FUOCO, R.; GIANNARELLI, S.; POSPISIL, L.; TRSKOVA, R.. Protonation and degradation reactions of triazine herbicides. **Microchemical Journal**, v.59, n.2, p.239-245, 1998.

DIAS, I. C. L.; COSTA, H. D.; FIRMO, W. C. A.; MENDES, H. B. R.; NUNES, G. S.. Prospecção científica e tecnológica sobre métodos de detecção de agrotóxicos em amostras de água. **Revista Geintec-Gestão, Inovação e Tecnologias**, v.6, n.1, p.2874-2884, 2016.

EFSA. European Food Safety Authority. Conclusion regarding the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance metribuzin. **EFSA Scientific Report**, v.88, p.1-74, 2006.

FENNER, K.; CANONICA, S.; WACKETT, L. P.; ELSNER, M.. Evaluating pesticide degradation in the environment: blind spots and emerging opportunities. **Science**, v.341, n.6147, p.752-758, 2013.

GOMES, M. A. F.; BARIZON, R. R. M.. **Panorama da contaminação ambiental por agrotóxicos e nitrato de origem agrícola no Brasil:** cenário 1992/2011. Jaguariúna: EMBRAPA, 2014.

KOHLHEPP, G.. Análise da situação da produção do etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos Avançados**, v.24, n.68, p.223-253, 2010.

LUCAS, G. P.; GAMBÍN, M.; NAVARRO, S.. Leaching behaviour appraisal of eight persistent material on a loam soil amended with different composted organic wastes using screening indices. **Journal of Environmental Management**, v.272, p.111179, 2020.

MENCHEN, A.; HERAS, J.; ALADAY, J. J. G.. Pesticide contamination in groundwater bodies in the Júcar River European Union pilot basin (SE Spain). **Environmental and Monitoring Assessment**, v.189, n.4, p.146, 2017.

MIORIN, J. D.; CAMPONOGARAM, S.; DIAS, G. L.; SILVA, N. M.; VIERO, C. M.. Percepção dos agricultores sobre o impacto dos agrotóxicos para a saúde e o meio ambiente. **Revista de Enfermagem do Centro Oeste Mineiro**, v.6, n.3, p.2410-2420, 2016.

PALMA, D. C. A.; LOURENCETTI, C.. Agrotóxicos em água e alimentos: risco à saúde humana. **Revista Brasileira Multidisciplinar**, v.14, n.2, p.7-21, 2011.

POSTIGO, C.; BARCELÓ, D.. Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater occurrence, fate and mitigation. **Science of the Total Environment**, v.503, p.32-47, 2015.

SAMIR, D.; SELMA, R. M. O.; ASMA, S.. The effect of

herbicide metribuzin on environment and human: a systematic review. **Pharmaceutical and Biosciences Journal**, p.10-15, 2020.

SILVA JUNIOR, A. C.; QUEIROZ, J. R. G.; MARTINS, D.. Rain amount and leaching of the herbicide metribuzin through bioindicator plant. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.19, n.6, p.592-597, 2015.

SOARES, R. B.; SILVA, S. M. O.; SOUZA FILHO, F. D. A.; STUDARD, T. M. C.; FROTA, R. L.. Groundwater vulnerability to agrochemical contamination. **Brazilian Journal of Environmental Sciences**, v.55, n.4, p.440-455, 2020.

TORRES, N. H.; FERREIRA, L. F. R.; AMÉRICO, J. H. P.. Análise de resíduos de agrotóxicos em água subterrânea proveniente do Aquífero Guarani. **Bioenergia em Revista: Diálogos**, v.5, n.2, 2015.

VIEIRA, K. C.; SILVA, C. T.; SILVA, M. M.; COSTA, A. S. V.. Potencial de contaminação ambiental dos herbicidas utilizados nas culturas do milho, soja e cana-de-açúcar. **Research, Society and Development**, v.9, n.9, p.e417997442, 2020.

WHO. World of Health Organization. **Guidelines for drinking-water quality**. 4 ed. WHO, 2017.

Os autores detêm os direitos autorais de sua obra publicada. A CBPC – Companhia Brasileira de Produção Científica (CNPJ: 11.221.422/0001-03) detêm os direitos materiais dos trabalhos publicados (obras, artigos etc.). Os direitos referem-se à publicação do trabalho em qualquer parte do mundo, incluindo os direitos às renovações, expansões e disseminações da contribuição, bem como outros direitos subsidiários. Todos os trabalhos publicados eletronicamente poderão posteriormente ser publicados em coletâneas impressas ou digitais sob coordenação da Companhia Brasileira de Produção Científica e seus parceiros autorizados. Os (as) autores (as) preservam os direitos autorais, mas não têm permissão para a publicação da contribuição em outro meio, impresso ou digital, em português ou em tradução.

Todas as obras (artigos) publicadas serão tokenizadas, ou seja, terão um NFT equivalente armazenado e comercializado livremente na rede OpenSea (https://opensea.io/HUB_CBPC), onde a CBPC irá operacionalizar a transferência dos direitos materiais das publicações para os próprios autores ou quaisquer interessados em adquiri-los e fazer o uso que lhe for de interesse.



Os direitos comerciais deste artigo podem ser adquiridos pelos autores ou quaisquer interessados através da aquisição, para posterior comercialização ou guarda, do NFT (Non-Fungible Token) equivalente através do seguinte link na OpenSea (Ethereum).

The commercial rights of this article can be acquired by the authors or any interested parties through the acquisition, for later commercialization or storage, of the equivalent NFT (Non-Fungible Token) through the following link on OpenSea (Ethereum).



<https://opensea.io/assets/ethereum/0x495f947276749c6e646f68ac8c248420045cb7b5e/44951876800440915849902480545070078646674086961356520679561157609789755228161/>