



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA – UEPB
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

JÉSSIKA LORENA BANDEIRA CRUZ DA SILVA

POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES EM ÁGUA E SEDIMENTOS DO
ESTUÁRIO DO RIO MAMANGUAPE - PB

CAMPINA GRANDE, PB

JUNHO, 2019

JÉSSIKA LORENA BANDEIRA CRUZ DA SILVA

**IDENTIFICAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES EM ÁGUA E
SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO MAMANGUAPE - PB**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Wilton Silva Lopes

CAMPINA GRANDE, PB

JUNHO, 2019

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S586p Silva, Jéssika Lorena Bandeira Cruz da.

Poluentes orgânicos persistentes em água e sedimentos do estuário do Rio Mamanguape - PB [manuscrito] / Jéssika Lorena Bandeira Cruz da Silva. - 2019.

63 p. : il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.

"Orientação : Prof. Dr. Wilton Silva Lopes, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Hidrocarbonetos. 2. Agrotóxicos. 3. Poluentes orgânicos persistentes. 4. Estuário do rio Mamanguape. I. Título

21. ed. CDD 628

JÉSSIKA LORENA BANDEIRA CRUZ DA SILVA

**IDENTIFICAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES EM ÁGUA E
SEDIMENTOS DO ESTUÁRIO DO RIO MAMANGUAPE - PB**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Aprovada em 10/06/2019

BANCA EXAMINADORA:



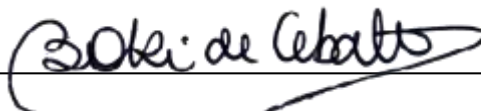
Professor Dr. Wilton Silva Lopes

(Orientador – Universidade Estadual da Paraíba – UEPB)



Professora Dra. Neyliane Costa de Sousa

(Examinador Externo – Universidade Estadual da Paraíba – UEPB)



Professora Dra. Beatriz Susana Ovruski de Ceballos

(Examinador Interno – Universidade Estadual da Paraíba – UEPB)

DEDICATÓRIA

À minha mãe, meu exemplo de vida.
Ao meu querido esposo, meu companheiro em todos os momentos.
À minha querida filha, Cecília, meu maior presente.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida;

Aos meus pais, Lindinar e Marinaldo, meu infinito agradecimento. Vocês nunca mediram esforços para nos oferecer sempre o melhor possível. Obrigada pelo amor incondicional;

Ao meu querido esposo, Ozires Talysson, por toda paciência, carinho e, principalmente, estar sempre ao meu lado com palavras de apoio e incentivo;

A minha querida filha, Cecília. Você foi minha inspiração para conclusão deste trabalho;

Ao Professor Dr. Wilton Silva Lopes pela orientação, paciência e ensinamentos durante a realização desta pesquisa;

Ao Professor Dr. Josivandro do Nascimento Silva por sua valiosa contribuição na realização desta pesquisa;

À Eliane, por ter acreditado na importância deste trabalho e por ter sido uma colaboradora direta no desenvolvimento analítico deste estudo.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental por compartilhar conosco, alunos do programa, seus ensinamentos;

Ao Laboratório de Química e Sanitária Ambiental (LAQUISA) na pessoa de Vanderley Nascimento por colaborar na realização desta pesquisa;

A todos os meus colegas de mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental, especialmente a Carla Braz, Julya Caroline, Ana Alice, Milena Luna, Larissa Macena, Edson Soares e Antônio Tardelli, cuja amizade foi imprescindível durante essa caminhada;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa;

Por fim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para realização desta pesquisa.

“A menos que modifiquemos à nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.

(Albert Einstein)

RESUMO

Poluentes orgânicos persistentes (POPs) são substâncias de origem antrópica, dificilmente degradados por processos físicos, químicos ou biológicos. Por serem utilizados em uma diversidade de produtos industriais e agrícolas, esses poluentes são amplamente identificados em ambientes aquáticos, como os estuários. Esses poluentes atingem esse ambiente por meio do escoamento superficial, descargas de efluentes municipais, industriais, agrícolas e deposição atmosférica, representando, assim, uma ameaça para a saúde humana e meio ambiente. Diante do exposto, neste estudo foi investigado a presença de poluentes orgânicos persistentes em amostras de água e sedimentos de três zonas do estuário do rio Mamanguape, localizado no Estado da Paraíba, Brasil. Este estuário é intensamente impactado por atividades antrópicas, tendo em vista que é circundado por extensas áreas de plantações de cana-de-açúcar e em suas proximidades são desenvolvidas atividades de carcinicultura, além de ser receptor de efluentes doméstico. Os poluentes presentes naquelas matrizes foram identificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Anteriormente à etapa de identificação, utilizaram-se técnicas pré cromatográficas para realizar a extração dos analitos e a remoção dos interferentes que poderiam influenciar negativamente no processo de identificação. Para as amostras de água utilizou-se a extração em fase sólida (EFS), e para as amostras de sedimentos utilizou-se o método QuEChERS (do inglês, *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*; Rápido, Fácil, Econômico, Efetivo, Robusto e Seguro). De acordo com as moléculas identificadas nas matrizes ambientais, observou-se que o estuário do rio Mamanguape é receptor de produtos utilizados na atividade canavieira e na carcinicultura, devido a presença de moléculas que são utilizadas na fabricação de pesticidas, os ésteres de ftalato, o 2-butoxi-etanol, o tiodiglicol, o ester fenilmetílico, o metaldeído, a ureia, o sulfeto de carbonila e o formiato de metila. Ainda foram identificadas moléculas que são amplamente utilizadas na indústria como aditivos plástico, como o trietilenoglicol, o 2,4-Di-tert-butilfenol, e a caprolactama. A presença de hidrocarbonetos de petróleo nas amostras de sedimentos sugere que o estuário é impactado também pelo tráfego de embarcações.

PALAVRAS-CHAVE: Poluentes orgânicos persistentes; Estuário do rio Mamanguape; Agrotóxicos; Ftalato; Hidrocarbonetos.

ABSTRACT

Persistent organic pollutants (POPs) are substances of anthropogenic origin, hardly degraded by physical, chemical or biological processes. Because they are used in a variety of industrial and agricultural products, these pollutants are widely detected in aquatic environments, such as estuaries. These pollutants reach this environment through surface runoff, discharge of municipal, industrial, agricultural and atmospheric effluents, thus posing a threat to human health and the environment. Considering the above, this work investigated the presence of persistent organic pollutants in water samples and sediments collected in three areas of the Mamanguape River estuary, located in the Northeast of Brazil. This estuary is heavily impacted by anthropic activities, considering that it is surrounded by extensive areas of sugarcane plantations, in the vicinity of shrimp farming activities, besides being a recipient of effluents and domestic waste. The pollutants present in those matrices were identified by gas chromatography coupled to mass spectrometry. Prior to the identification step, pre-chromatographic techniques were used to perform the extraction of the analytes and the removal of interferents that could negatively influence the identification process. The solid phase extraction (EFS) was used for the water samples, and for the sediment samples the QuEChERS method was used. According to the molecules identified in the environmental matrices, it can be concluded that the Mamanguape River estuary is being a receptor for products used in sugar cane or shrimp farming, due to the presence of molecules that can be used in the manufacture of pesticides, such as those in the family chemistry of the phthalate esters, the thiodiglycol, the phenylmethyl ester, the metaldehyde, the urea, the carbonyl sulfide and the methyl formate. Also identified are molecules which are widely used in industry as plastic additives, such as 2,4-Di-tert-butylphenol, and caprolactam, triethylene glycol, 2-butoxyethanol.

Keywords: Persistent Organic Pollutants; Mamanguape River; Water; Sediments; Solid Phase Extraction; QuEChERS; Chromatography Spectrometry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Comportamento de POPs no meio aquático.....	23
Figura 2. Etapas envolvidas na extração em fase sólida.....	26
Figura 3. Localização dos pontos de coleta das amostras de água e sedimento ao longo do estuário do rio Mamanguape	35
Figura 4. Preparação das amostras de água por extração em fase sólida.....	36
Figura 5. Preparação das amostras de sedimentos pelo método QuEChERS.....	38
Figura 6. Decomposição de tiocarbamatos	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aplicações da extração em fase sólida para concentração de Poluentes Orgânicos Persistentes em amostras de água	29
Tabela 2. Utilização do método QuEChERS para extração de Poluentes Orgânicos Persistentes em amostras de sedimentos.....	33
Tabela 3. Localização dos pontos de coleta das amostras de água e sedimentos ao longo do estuário do rio Mamanguape com suas respectivas salinidades	35
Tabela 4. Moléculas identificadas nas amostras de água coletadas ao longo do estuário do rio Mamanguape	41
Tabela 5. Moléculas identificadas nas amostras de sedimentos coletadas ao longo do estuário do rio Mamanguape	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APA – Área de Proteção Ambiental

CG-CG/ToF-EM – Cromatografia Gasosa Bidimensional Acoplada à Espectrometria de Massas por Tempo de Voo

CG/EM – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

CG-QqQ-EM/EM - Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas Triplo Quadrupolo

EFS-d – Extração em Fase Sólida Dispersiva

EFS – Extração em Fase Sólida

eV – Elétrons volts

EXTRABES – Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários

CG-EM/EM – Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas em Tandem

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HPLC/EM – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada à Espectrometria de Massas

IE – Ionização por Impacto de Elétrons

LAQUISA – Laboratório de Química Sanitária e Ambiental

LC-EM/EM – Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas em Tandem

m/z – Razão massa carga

MPS – Material Particulado Suspenso

NIST – National Institute Of Standards And Technology (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia)

POCs – Pesticidas Organoclorados

PBCs – Bifenilos Policlorados

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes

PSA – *Primary Secondary Amine* (Amina Secundária Primária)

QuEChERS – *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo Geral.....	15
2.2 Objetivos Específicos	15
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1 Estuário do rio Mamanguape	16
3.2 Poluentes Orgânicos Persistentes	17
3.2.1 Pesticidas	17
3.1.2 Ésteres de ácido ftalato	19
3.1.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	20
3.3 Destino dos poluentes orgânicos persistente no ambiente aquático	22
3.4 Consequências à saúde humana da exposição aos poluentes orgânicos persistente.	24
3.5 Aplicação da extração em fase sólida na preparação de amostras de água.....	25
3.6 Método QuEChERS	30
4 MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1 Descrição da área de estudo.....	34
4.2 Amostragem	34
4.3 Preparação das amostras	36
4.3.1 Extração dos analitos das amostras aquosas	36
4.4 Condições operacionais da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas	38
5 RESULTADOS	40
5.1 Identificação de poluentes orgânicos persistentes nas amostras de água	40
5.2 Identificação de poluentes orgânicos persistentes nas amostras de sedimentos.....	42
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	50
REFERÊNCIAS.....	51

1 INTRODUÇÃO

Nos países industrializados, os estuários e seus afluentes estão entre os ambientes mais poluídos e degradados (NET et al., 2015). Isto se deve ao fato de estuários ser uma zona de transição entre a terra e o oceano, o que faz deles um receptor de alta quantidade de poluentes orgânicos persistentes (POPs). Estas são substâncias de origem antropogênica, utilizados em diversos produtos agrícolas e industriais, resistentes à degradação física, química ou biológica, persistindo por um longo período de tempo no ambiente (RUDOLPH et al., 2016).

Esses contaminantes podem atingir ecossistemas aquáticos por meio do escoamento superficial, descargas de efluentes municipais, industriais, agrícolas e deposição atmosférica, representando uma séria ameaça à saúde humana e ao meio ambiente (LI et al., 2016; NET et al., 2015; RAMZI et al., 2018). A contaminação de águas superficiais ou subterrâneas ocorre a partir do transporte dessas substâncias através do perfil do solo, por meio do escoamento e lixiviação, respectivamente. Aqueles mais polares e, por tanto, solúveis em água, são considerados os compostos mais perigosos por serem transportados mais facilmente (ANDREU; PICÓ, 2004). No meio aquático, os POPs são substâncias onipresentes e podem ser adsorvidos por materiais suspensos da água e então depositados para se tornarem parte dos sedimentos do fundo. No entanto, o sedimento é também uma fonte de contaminação que libera poluentes para a água circundante e para a biota que habita a água. Estes poluentes podem ser acumulados pela biota e transportados através da cadeia alimentar devido a sua natureza lipofílica e hidrofóbica, dessa maneira, tendem a biomagnificarem no tecido adiposo dos animais, atingir os seres humanos através do consumo de organismos aquáticos contaminados, água potável e produtos alimentares agrícolas. (BAJAJ; SINGH, 2015; ZHANG et al., 2014).

A principal rota de exposição dos seres vivos aos POPs é a ingestão de água e alimentos. Nos últimos anos, tem sido dada especial atenção a essas substâncias pelo fato de serem responsáveis pelas crescentes taxas globais de obesidade, diabetes, doenças autoimunes e alguns distúrbios no desenvolvimento (JIN et al., 2017). Por isso, o monitoramento e identificação dessas substâncias são necessários para o controle e a preservação do meio ambiente e da saúde humana.

Comumente, as seguintes etapas estão envolvidas na identificação de POPs em amostras ambientais: pré-tratamento da amostra, que envolve a extração dos analitos, remoção dos co-extrativos lipídicos; seguida da análise cromatográfica, em que o cromatógrafo é

acoplado a um detector seletivo, como a espectrometria de massas (SUN et al., 2014). Acoplar um cromatógrafo a um espectrômetro de massas combina as vantagens da cromatografia, que são a alta seletividade e a eficiência de separação, com as vantagens da espectrometria de massas, que são a obtenção de informação estrutural, massa molar e aumento adicional da seletividade (VÉKEY, 2001).

A etapa de pré-tratamento é importante para obter resultados confiáveis durante a análise de POPs. Nesta etapa, são removidos interferentes e os analitos são concentrados, tendo em vista que as amostras são complexas e às concentrações dos analitos são geralmente muito baixas (BÖGER et al., 2018). Dentre as técnicas utilizadas para realizar o pré-tratamento das amostras pode-se citar a extração em fase sólida (SPE) e o método QuEChERS (do inglês, *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe* - Rápido, Fácil, Econômico, Efetivo, Robusto e Seguro).

A extração em fase sólida está entre as técnicas de extração de analitos e preparo de amostras líquidas mais utilizadas, uma vez que amostras ambientais como a água apresenta concentrações de analitos em níveis de subtração. Dentre as vantagens da utilização deste método/técnica, destaca-se o alto fator de concentração dos analitos e a possibilidade de realização de extrações simultâneas (AGUIAR et al., 2018).

O método QuEChERS, originalmente, foi desenvolvido para extração de analitos em matrizes alimentares. Entretanto, existem diversas modificações deste método afim de melhorar sua eficácia. Estas modificações também inclui a utilização de uma diversidade de matrizes sólidas, como sedimentos.

O estuário do rio Mamanguape, localizado no litoral Norte da Paraíba, está submetido aos efeitos das atividades antropogênicas desenvolvidas na região. Circundando o seu manguezal, existem extensas plantações de cana-de-açúcar e áreas de aquicultura dedicadas à produção de crustáceos (DE MOURA et al., 2016), o que pode resultar na contaminação do estuário por poluentes orgânicos persistentes (POPs).

Com base no exposto, este estudo objetiva avaliar os impactos ambientais no estuário do rio Mamanguape causado por as atividades antrópicas desenvolvidas na região, por meio da identificação dos POPs presentes em amostras de água e sedimentos nele coletadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Identificar os poluentes orgânicos persistentes presentes nas amostras de água e sedimentos, em decorrência das atividades antrópicas desenvolvidas na região.

2.2 Objetivos Específicos

- Coletar amostras de água e sedimentos em diferentes pontos do estuário;
- Realizar a extração dos poluentes orgânicos persistentes em amostras de água e sedimentos utilizando as metodologias de extração em fase sólida e QuEChERS, respectivamente;
- Utilizar a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) para identificar os poluentes orgânicos persistente nas matrizes ambientais.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Estuário do rio Mamanguape

O estuário do rio Mamanguape faz parte da Área de Proteção Ambiental (APA) da Barra do rio Mamanguape, criada pelo Decreto Federal nº 924, de 10 de setembro de 1993 (MOURÃO e NORDI, 2002), cuja finalidade é proteger os ecossistemas ao longo da costa brasileira (mata atlântica, manguezais, recifes costeiros, florestas de restinga, dunas e penhascos) e garantir um lugar para alimentação e reprodução para o peixe-boi indiano ocidental (*Trichechus manatus*) (VAN DER LINDEN et al., 2017).

O estuário do rio Mamanguape tem manguezais que crescem em torno do canal principal e riachos intermareais, juntamente com remanescentes de mata atlântica (DOLBETH et al., 2016). A flora do seu manguezal é caracterizada pela presença de *Rhizophora mangle* (manguezal vermelho), *Avicennia germinans*, *A. schaueriana* (manguezal preto), *Laguncularia racemosa* (manguezal branco) e *Conocarpus erectus* (mangueira de botão). A fauna inclui diversas espécies de peixes, crustáceos (*Ucides cordatus*, *Cardisoma guanhumi*, *Callinectes danae*, *Pennaeus subtili* e *Pennaeus schmitti*) e moluscos (*Anomalocardia brasiliana*, *Crassostrea brasiliana* e *Mytella sp*) que constituem os principais recursos de subsistência das comunidades que vivem próximo ao estuário. Essas comunidades são constituídas por uma miscigenação de índios Potiguar, negros e brancos (PALUDO; KLONOWSKI, 1999; ROCHA et al., 2012).

O manguezal ao redor do estuário permanece preservado, apesar das atividades antropogênicas desenvolvidas na região, como o cultivo da cana-de-açúcar e a aquicultura do camarão (NÓBREGA-SILVA et al., 2016). As extensas plantações de cana-de-açúcar na área que circunda o estuário são responsáveis por contaminá-lo com agrotóxicos, pela eutrofização da água e pelo desmatamento na região para plantio da monocultura (VAN DER LINDEN et al., 2017; VENDEL et al., 2017). Além disso, até 2012, o estuário recebeu efluentes advindos do cultivo do camarão, situado próximo ao rio Gamboa (MEDEIROS et al., 2016). O estuário ainda é impactado por receber efluentes de três pequenas cidades circunvizinhas, totalizando aproximadamente 66.000 habitantes (ALVES et al., 2016; VENDEL et al., 2017).

Diversos estudos reportam que a poluição e/ou contaminação dos estuários, especialmente o estuário do rio Mamanguape, por atividades antropogênicas, vem causando

prejuízos a sua biota aquática. E prejudicando, assim, os meios de subsistência, e saúde das pessoas que residem em torno do estuário.

Vendel et al. (2017) detectaram a presença de microplásticos em diversas espécies de peixe do estuário rio Mamanguape. Nesse estudo, foram identificados 107 itens de microplástico no conteúdo intestinal de 16 espécies deste estuário. Aquelas com maior abundância microplástica média ingerida foram as espécies: *Rhinosardina bahiensis*, *Lycengraulis grossidens* e *Diapterus auratus*.

Dolbeth et al. (2016) ao estudarem a diversidade das comunidades de peixes ao longo do gradiente de salinidade do estuário do rio Mamanguape submetido a diferentes pressões antropogênicas, constaram que em áreas a montante do estuário havia uma menor diversidade taxonômica, funcional e baixa redundância, sugerindo maior vulnerabilidade aos impactos causados pelas atividades antrópicas.

Alves et al. (2016) afirmam que a dieta do peixe da espécie *Atherinella brasiliensis* pode ser afetada pelas influências antropogênicas do ambiente. Nesse estudo, no estuário do rio Mamanguape, foi observado que no período seco e em áreas a jusante, há maiores concentrações de nutrientes e vários itens de presas disponíveis para a espécie, o que sugere que em áreas mais a montante há maior influência das atividades antropogênicas.

Diante do exposto, é necessária a identificação dos diferentes poluentes, oriundos das atividades antrópicas desenvolvidas na região, que vêm causando problemas de contaminação e prejudicando a subsistência realizadas das comunidades que dependem do rio Mamanguape para sobreviver.

3.2 Poluentes Orgânicos Persistentes

Os POPs incluem uma série de substâncias que são utilizadas como pesticidas ou são gerados como subprodutos de processos industriais ou de combustão, dentre eles estão os pesticidas organoclorados, pesticidas organofosforados, ésteres de ftalato, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, entre outros (MAGLIANO et al., 2014; GAO; WEN, 2016; WANG et al., 2016).

3.2.1 Pesticidas

Pesticidas são substâncias químicas ou biológicas (Derivados de plantas ou minerais inorgânicos) utilizadas para matar ou controlar pragas, doenças, ervas daninhas e outros

patógenos de plantas. Eles são classificados como inseticidas, fungicidas, herbicidas, moluscicidas, acaricidas, rodenticidas e nematocidas (EL-SHAHAWI et al., 2010). Os benefícios da utilização dessas substâncias na agricultura são diversos, dentre eles estão a redução ou eliminação de perdas no rendimento da produção agrícola, a manutenção da alta qualidade dos commodities, a redução da mão-de-obra, combustível e maquinário necessários para atividades de proteção dos cultivos (AKTAR; SENGUPTA; CHOWDHURY, 2009; KHAN; MAHMOOD; DAMALAS, 2015). Apesar de haver muitas vantagens na sua utilização, os pesticidas são os contaminantes mais perigosos para o meio ambiente e para saúde humana, pois são tóxicos, facilmente transportados no ambiente e são capazes de bioacumulação nos tecidos dos animais (SHAMSIPUR; YAZDANFAR; GHAMBARIAN, 2016).

O Brasil destaca-se por ser o maior consumidor de pesticidas, representando aproximadamente 20% do total que é consumido mundialmente (ALBUQUERQUE et al., 2016). A produção nacional dos princípios ativos de pesticidas corresponde a 510.435,43 toneladas. A região Nordeste ocupa a quarta posição em vendas de princípios ativos com valor correspondente a 43.766,57 toneladas. As vendas no estado da Paraíba correspondem a 756,85 toneladas. Dentre os dez pesticidas mais consumidos no país, por princípio ativo, cinco são utilizados no cultivo da cana-de-açúcar: o glifosato, que lidera o consumo, o 2,4 D (ácido diclorofenoxiacético), o mancozebe, o atrazina e o imidacloprido (IBAMA, 2016).

O glifosato é um herbicida que foi introduzido na agricultura durante a década de 1970 e atualmente é o princípio ativo mais utilizado mundialmente para o controle de ervas daninhas. Seu principal produto de degradação é o ácido aminometilfosfônico, o qual tem um perfil de toxicidade comparável ao glifosato (CONRAD et al., 2017).

O 2,4 D (Ácido diclorofenoxiacético) é um herbicida do tipo auxina comumente utilizado no controle de ervas daninhas de folhas largas. Ele está entre os herbicidas mais utilizados mundialmente devido ao seu baixo custo e alta eficiência e é um dos pesticidas mais detectados em amostras de água por ser uma molécula polar, tendo uma solubilidade em água elevada (KEARNS et al., 2014; SCHENONE et al., 2015).

O mancozebe é um fungicida de etileno bisditiocarbamato (EBDC), que foi registrado pela primeira vez nos Estados Unidos como um pesticida de amplo espectro (RUNKLE et al., 2017). Seu principal produto de degradação é o etilenotiouréia (ETU) (MARQUES et al., 2016). Apesar de ter mobilidade baixa, por ser altamente adsorvido pelas partículas do solo

(VENUGOPAL; SAINADH, 2016), já foi detectado em águas superficiais (MARQUES et al., 2016).

A atrazina pertence à classe das triazinas e é um herbicida amplamente utilizado em todo o mundo devido à sua alta eficácia na inibição do crescimento de ervas daninhas por interferir com a função normal da fotossíntese (GUPTA et al., 2015; JI et al., 2015). Devido a suas propriedades, como ter alto potencial de lixiviação, ser resistente à degradação microbiana, ser hidrolisada lentamente, ter baixa pressão de vapor e solubilidade em água moderada, diversos estudos reportam a ocorrência da atrazina em águas subterrâneas (JI et al., 2015).

O imidacloprido é um inseticida pertencente ao grupo químico dos neonicotinóides, neurotoxinas que agem como agonistas do receptor nicotínico da acetilcolina ao interromper a transdução do sinal colinérgico neural, causando a imobilidade e morte de pragas de insetos (BRANDT et al., 2016). No meio ambiente, o imidacloprido é altamente móvel no solo e solúvel em água, tendendo a atingir lenções freáticos (BIANCHI; CABRAL-DE-MELLO; MARIN-MORALES, 2015; GENÇ et al., 2017)

3.1.2 Ésteres de ácido ftálico

Os ésteres de ácido ftálico (PAEs) formam um grupo de produtos químicos de desregulação endócrina listados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA 2009) (RAMZI et al., 2018). Esses compostos são obtidos sinteticamente pela esterificação do ácido ftálico com diferentes álcoois. Dependendo dos álcoois empregados, são obtidas moléculas com diferentes propriedades físico-químicas, como o dibutilftalato, o ftalato de dihexil, o bis (2-etilhexil) ftalato, o adipato de etilhexílio, entre outros (VENTRICE et al., 2013). Esses compostos fazem parte de uma classe de produtos químicos industriais amplamente utilizados desde o início do século XX como amaciadores de plásticos, solventes em perfumes, aditivos para spray, lubrificantes e como repelentes de insetos (SCHECTER et al., 2013).

Ésteres de ftalatos são um dos POPs mais frequentemente detectados nas matrizes ambientais. A urbanização aumentou a descarga desses compostos para os ambientes aquáticos, solos e atmosféricos, e a utilização de plásticos na agricultura acentuou a contaminação do solo em áreas onde há intensa atividade agrícola (GAO e WEN, 2016; MENG et al., 2014).

A entrada dos ftalatos nas águas superficiais ocorre diretamente da produção de materiais plásticos e indiretamente através de emissões voláteis e lixiviação de seus materiais poliméricos (NET et al., 2014). Por não estarem quimicamente ligados à matriz polimérica do plástico, mas ligados por forças intermoleculares significativamente mais fracas, podem ser facilmente liberadas no meio ambiente por lixiviação, migração, evaporação e abrasão (FUJII et al., 2003; FORNER-PIQUE et al., 2018).

Uma vez inseridos no ambiente aquático, eles podem interagir com organismos aquáticos ou adsorver às partículas do solo ou sedimentos devido a sua baixa solubilidade, caráter hidrofóbico e a seus altos coeficientes de partição octanol-água (K_{ow}), representando grande ameaça ambiental (GHAFAR et al., 2015; RAMZI et al., 2018; ZHANG et al., 2018).

Os ésteres de ftalato presentes na atmosfera representam um perigo de exposição por inalação e contato com a pele, além de terem a capacidade de acumular nos seres humanos através da cadeia alimentar, na água e no solo (GAO e WEN, 2016). Ftalatos podem migrar para alimentos através da produção, embalagem e preparação de alimentos (SCHECTER et al., 2013). Ésteres de ftalato estão associados a problemas à saúde humana, como desregulação endócrina, alterações no desenvolvimento, carcinogenicidade, distúrbios do espectro do autismo e problemas no sistema respiratório, como a asma (SCHECTER et al., 2013; VENTRICE et al., 2013).

3.1.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos constituem uma classe de poluentes ambientais bastante disseminada e de grande preocupação para o meio ambiente e saúde humana devido às suas características de persistência, de tóxicas, mutagênicas, genotóxicas e carcinogênicas (MONTUORI et al., 2016). Esses compostos são altamente hidrofóbicos e de baixa volatilidade (RAMZIM et al. 2016).

A presença de hidrocarbonetos no meio ambiente pode estar relacionada a fontes naturais e antropogênicas. A atividade magmática, a síntese bioquímica, a combustão natural da biomassa, a diagênese da matéria orgânica e a erosão da crosta terrestre constituem fontes naturais que costumavam ser relevantes para a estimativa de hidrocarbonetos no ambiente. Entretanto, tais fontes são consideradas, atualmente, apenas uma pequena fração do orçamento quando comparadas as fontes antropogênicas (SANTOS et al., 2018). Fontes antropogênicas são derivadas do petróleo bruto, gasolina, diesel, óleo lubrificante, entre outros (RAMZIM et al. 2016).

Outra fonte considerável para a ocorrência de hidrocarbonetos no meio ambiente é o cultivo de cana-de-açúcar devido a queima de folhas antes da colheita e erosão do solo após a colheita. Essas práticas contribuem consideravelmente para a contaminação dos ecossistemas aquáticos por HPA, já que ao ser queimada, a cana-de-açúcar libera hidrocarbonetos para a atmosfera. Estes produtos químicos são dispersos pelos ventos, sendo eventualmente depositados na terra, drenados em córregos e finalmente transportados para o oceano (SANTOS et al., 2018). Outras práticas que podem causar a contaminação dos ecossistemas aquáticos por hidrocarbonetos é a lixiviação dos solos agrícolas e insumos diretos, como derramamento do óleo e de esgoto. Fontes potenciais de hidrocarbonetos no estuário do rio Mamanguape são: a queima da cana-de-açúcar, a descargas de águas residuais, as lagoas de aquicultura de camarão e combustíveis das embarcações utilizadas para pesca e lazer.

Santos et al. (2018) ao estudarem os impactos ambientais decorrentes do cultivo da cana-de-açúcar e de crustáceos em torno do estuário do rio Goiana identificou a presença de PAHs tanto na coluna d'água quanto nos sedimentos. De acordo com os autores, maiores concentrações desses poluentes ocorreram em locais onde a turbidez da água e a concentração de matéria orgânica nos sedimentos foram maiores. Concentrações elevadas também ocorreram à montante do estuário, pelo fato de haver partículas mais finas de sedimentos (silte e argila), o que permite maior retenção de poluentes. Os PAHs nesse estuário foram originados de fontes naturais e antropogênicas. Entretanto, aquelas de maior importância são da queima da cana-de-açúcar, do escoamento urbano, aquicultura e motores de combustão.

Segundo Zheng et al. (2016) ao investigarem a contaminação por hidrocarbonetos em três compartimentos ambientais do estuário do rio Daliao, na China (águas superficiais, material particulado e sedimentos), constatou que a presença de PAHs no estuário é ocasionada, principalmente, por fontes de petróleo e, apesar de sua hidrofobicidade, foram encontradas maiores concentrações de hidrocarbonetos no material particulado, o que é indicativo de uma poluição recente.

Cardoso e colaboradores (2016) ao avaliarem a distribuição de PAHs em amostras de sedimentos e partículas em suspensão do Complexo Estuarino Paranaguá, observaram que a concentração de PAHs oriundos da decomposição de combustíveis fósseis e de biomassa foi maior nos sedimentos de fundo. Já aqueles de fontes petrogênicas foram encontrados em maiores concentrações nas partículas em suspensão. Este estudo demonstra a importância de monitorar também o material particulado, o qual retém grande parte dos contaminantes

recentemente inseridos no ecossistema aquático e que representa grave ameaça para a saúde humana e ecossistema.

De acordo com Li e colaboradores (2017) ao investigarem a ocorrência de hidrocarbonetos em águas superficiais e subterrâneas no estuário do rio Amarelo, China, constataram que a principal fonte de HPA são insumos de petróleo e sua combustão.

Sun e colaboradores (2016) ao estudarem o particionamento sedimento-água de HPA na bacia do rio Yinma, China, constataram que esses poluentes tendem a ser adsorvidos, preferencialmente, nos sedimentos por sua característica lipofílica. Segundo esses autores, a presença de HPA na água está relacionada a atividades de petróleo. Quanto a presença de HPA nos sedimentos, está relacionada a combustão de resíduos de petróleo e carvão.

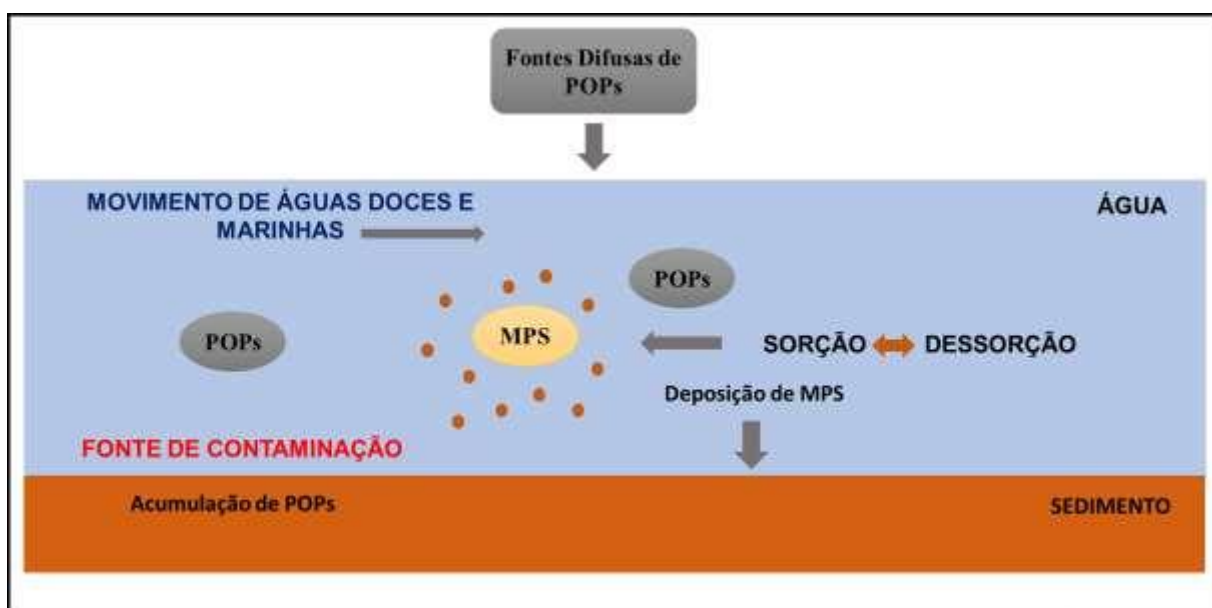
3.3 Destino dos poluentes orgânicos persistente no ambiente aquático

O destino de POPs no ambiente é controlado pela sua capacidade de adsorver às partículas do solo. Para serem mais facilmente transportados, degradados, volatilizados ou estarem biodisponíveis, é necessário que se encontrem em frações dissolvidas (REN et al., 2018). Os processos de sorção e desorção são dependentes das propriedades físicas e químicas dos compostos, das propriedades da fase sólida, da solução em que o composto interage e da duração da interação entre o composto e o sorvente (LI; OLIVER; KOOKANA, 2018).

A partir do solo, os POPs ou seus produtos de transformação podem ser transportados até as águas de superfície ou subterrâneas por meio do escoamento superficial e lixiviação, respectivamente. O transporte de POPs através do solo depende de alguns parâmetros, tais como solubilidade em água (S_w), constante de adsorção à matéria orgânica do solo (K_{oc}), coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) e meia vida no solo (DT_{50}) (AGA; THURMAN, 2001). Em geral, POPs têm a capacidade de contaminar águas superficiais ou subterrâneas se sua solubilidade em água for elevada, se seu coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo for baixo e sua meia vida no solo for alta, o que o faz persistir por um longo período de tempo no ambiente (REBELO; CALDAS, 2014). No que concerne às características da fase sólida, o solo ou sedimento com elevado teor de carbono orgânico possui maior capacidade de adsorção de poluentes. Do mesmo modo, aquelas partículas mais finas, que possuem um maior teor de argila, são superiores na capacidade de adsorção de poluentes orgânicos em comparação com partículas maiores (RIMAYI et al., 2018).

Em ambientes aquáticos, o transporte de POPs pode ocorrer pelo movimento de águas doces e marinhas (EL-SHAHAWI et al., 2010). Além disso, os sedimentos aquáticos são uma fonte contínua de contaminação da coluna de água por serem considerados um sumidouro desses contaminantes. Nesse ambiente os POPs, especialmente os hidrofóbicos, tendem a adsorver ao material particulado em suspensão (MPS) o qual, posteriormente, sofre deposição (SANTOS et al., 2018). O fluxo de POPs entre o leito do sedimento e a coluna de água pode ocorrer por meio de diferentes mecanismos. Os compostos podem desorver dos sólidos de sedimentos para a coluna de água durante os eventos de ressuspensão ou pelo bombeamento da água sobre a superfície (bioirrigação) pelos organismos bentônicos através de suas tocas (tubos que são formados nos sedimentos). Em áreas onde ocorrem descargas de águas subterrâneas através de sedimentos para a coluna sobrejacente, os contaminantes podem ser transportados no fluxo advectivo, dissolvidos ou sorvidos em coloides. Um fluxo adicional devido à difusão molecular, ocorre na interface sedimento-água, impulsionado pelo gradiente de concentração entre a água do sedimento sobrenadante e a água sobrejacente através de uma camada limite controlada por difusão (FERNANDEZ et al., 2014). Com isso, os POPs tornam-se biodisponíveis para a biota aquática (BJÖRKLUND et al., 2000). Na Figura 1 pode-se observar um esquema do comportamento dos POPs no meio aquático.

Figura 1. Comportamento de POPs no meio aquático



POPs: Poluentes Orgânicos Persistentes; MPS: Material Particulado Suspenso. Fonte: Autoria Própria

3.4 Consequências à saúde humana da exposição aos poluentes orgânicos persistente

Os seres humanos podem ser expostos aos POPs através de várias vias, incluindo a respiratória, a dérmica, pela ingestão de água potável e alimentos contaminados, como frutas, vegetais, cereais, carnes, aves e peixes. A ingestão de alimentos contaminados é considerada a principal via de exposição aos POPs (GASULL et al., 2010; THOMPSON et al., 2017).

Devido à sua lipofilicidade e por serem altamente resistentes à degradação metabólica, os POPs tendem a bioacumular-se nos componentes de gordura, e o tecido adiposo é reconhecido como um depósito desses contaminantes, representando todas as rotas, fontes de exposição e um reservatório estável e de longo prazo desses contaminantes (ARTACHO-CORDÓN et al., 2015; RUZZIN et al., 2010).

Ainda que a exposição aos POPs ocorra em baixas concentrações, por causa de suas características, ao longo do tempo os POPs são responsáveis por causarem diversos efeitos adversos à saúde humana, dentre eles incluem distúrbios reprodutivos, neurológicos desregulação endócrina, carcinogenicidade, diabetes, obesidade, entre outros (ARTACHO-CORDÓN et al., 2015; MAGLIANO et al., 2014; THOMPSON et al., 2017).

Ruzzin (2010) e colaboradores, ao manter camundongos em uma dieta rica em gordura contendo óleo de peixe contaminado com POPs, afirmaram que a exposição a esses contaminantes comumente presentes em cadeias alimentares, leva à resistência à insulina e a distúrbios metabólicos associados.

Papadopoulou et al. (2013) observaram que a exposição aos POPs, durante o período de gestação, através de uma dieta materna rica em gorduras pode estar associada à efeitos de desregulação endócrina, resultando em alterações fenotípicas do sistema reprodutivo de recém-nascidos. Estas alterações fenotípicas foram observadas na distância anogenital (Medida do ânus à genitália). Em homens adultos, quanto menor for essa distância, menor a qualidade do sêmen produzido.

Hernández et al. (2017) constataram que a contaminação ambiental por POPs é onipresente e que a exposição humana a esses contaminantes é difícil de ser evitada, mesmo fazendo-se uso de um modelo de produção de alimentos mais natural. Nessa pesquisa, foi avaliado o potencial carcinogênico associado ao consumo de carnes (carne bovina, frango e cordeiro) de dois modos de produção: orgânica e convencional. Foi concluído que nenhuma amostra estava livre de contaminantes carcinogênicos e que a exposição dos consumidores

aos contaminantes, como também o potencial carcinogênico, são semelhantes independentemente do modo de produção escolhido.

Lahouel et al. (2016) avaliaram os efeitos de toxicidade em células cerebrais e estudaram os efeitos da exposição de uma mistura de diferentes POPs, como o endosulfan, clorpirifós, naftaleno e bezopireno, no déficit cognitivo, locomotor e estado redox das áreas cerebrais. Camundongos expostos mostraram distúrbios de memória e diminuição na capacidade de aprendizagem. Também houve indução do estado de estresse oxidativo do cérebro, especialmente nas mitocôndrias, com importantes variações no comportamento locomotor dos camundongos. Segundo os mesmos autores, o cérebro é o principal alvo desses compostos devido à sua grande quantidade de lipídios.

Hudecova et al. (2018) estudaram o efeito da ingestão de doses diárias de uma mistura de POPs em camundongos fêmeas e sua prole na resposta ao estresse. Neste estudo descobriu-se que as progenitoras têm níveis basais elevados de corticosterona, bem como uma resposta prolongada ao estresse após a exposição aos POPs.

Lyall et al. (2017) constataram que a exposição aos POPs, tais como compostos organoclorados, durante a gestação, está associada à desordem do espectro do autismo e à deficiência intelectual.

3.5 Aplicação da extração em fase sólida na preparação de amostras de água

Um dos principais problemas para análise de POPs em amostras de água é a baixa concentração em que os analitos estão presentes (PRIETO et al., 2007). Por isso, é necessária a utilização de um método de extração que tenha uma alta capacidade de isolar e concentrar os analitos, além de remover os interferentes da matriz, como o método de extração em fase sólida (EFS). (JARDIM, 2010; NOVAIS et al., 2015). Nesta técnica, a extração dos analitos ocorre com base no coeficiente de partição do analito entre a fase móvel e o sorvente sólido (WIERUCKA e BIZIUK, 2014).

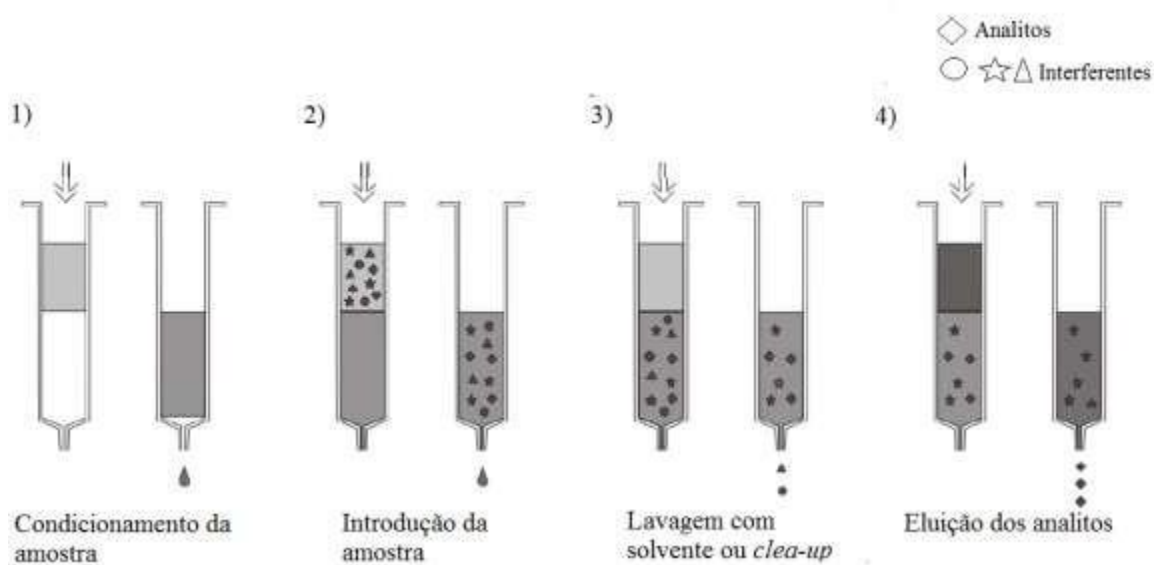
A EFS para amostras líquidas tornou-se uma técnica de extração e isolamento de analitos amplamente utilizada a partir no início dos anos 80 com a introdução de cartuchos descartáveis contendo absorventes de sílica quimicamente ligados de tamanho adequado para o processamento de amostras por sucção suave (POOLE, 2003). Atualmente, é considerada uma técnica clássica de preparação de amostras para serem analisadas por cromatografia gasosa acoplada a um detector seletivo, como a espectrometria de massas (JARDIM, 2010;

WIERUCKA; BIZIUK, 2014). Na Tabela 1 está descrito aplicações desse método na identificação de POPs em amostras de água.

As principais vantagens de utilizar a EFS como método de extração, incluem alto de enriquecimento, boa recuperação, uso de pequenas quantidades de solventes orgânicos e possibilidade de automação de todo o processo (HERRERO-LATORRE et al., 2015). Dentre as desvantagens da sua utilização incluem: o tempo elevado de análise, os custos elevados dos cartuchos e dos dispositivos multivias (*manifolds*) e a dificuldade de selecionar o sorvente adequado para aplicação desejada (JARDIM, 2010).

Os procedimentos básicos da EFS envolvem quatro etapas, como ilustrado na Figura 1. A primeira consiste no condicionamento do sorvente utilizando um solvente apropriado para ativa-lo e remover as impurezas do processo de fabricação e armazenamento, além de aumentar a área de superfície efetiva. A segunda etapa é a percolação da amostra através do sorvente sólido, a qual deve ocorrer com uma taxa de fluxo baixa para permitir uma retenção eficiente dos analitos no sorvente. O terceiro passo, que é opcional, é a lavagem do sorvente com um solvente apropriado, que tem baixa resistência à eluição, para eliminar os componentes da matriz que foram retidos pelo sorvente, sem dessorver os analitos. A etapa final consiste na eluição dos analitos de interesse por um solvente apropriado, sem remover os componentes retidos da matriz (CAMEL, 2003; LANÇAS, 2004; ERGER e SCHMIDT, 2014).

Figura 2. Etapas envolvidas na extração em fase sólida



Fonte: Adaptado de JARDIM, 2010.

Para o condicionamento do sorvente, é aconselhável usar os mesmos solventes do processo de dessorção para evitar a extração de impurezas ao ser utilizado outro solvente (ERGER e SCHMIDT, 2014). Frequentemente, é utilizado metanol seguido de água ou tampão cujo pH e força iônica sejam semelhantes aos da amostra (CAMEL, 2005).

O sorvente comumente utilizado na EFS é o C18 (HÁKOVÁ et al., 2018). Estes cartuchos são capazes de reter analitos tanto polares quanto apolares (ANDRADE-EIROA et al., 2016). O C18 pode extrair pesticidas, bifenilos policlorados, ésteres de ftalato, hidrocarbonetos aromáticos, entre outros (ERGER; SCHMIDT, 2014).

Tabela 1. Aplicações da extração em fase sólida para concentração de Poluentes Orgânicos Persistentes em amostras de água.

POPs	Preparação da amostra	Técnica de Análise	Referência
HPAs, POCs	Condicionamento do cartucho C18 com 6 mL de acetato de etilo + 6 mL de metanol + 6 mL de água ultrapura → 200 mL de amostra de água filtrada → Lavagem com 3 mL de água ultrapura → Secagem 15 min → Eluição com 5 mL de acetato de etilo → Evaporação → Reconstituição em 1 mL de n-hexano (200:1) → Injeção	CG-EM/EM	MOLINA et al, 2013
Agrotóxicos	Condicionamento do cartucho 33 µL com 6 mL/mg e diâmetro poro de 60 Å com 2 mL de acetonitrila + 2 mL de metanol + 2 mL de água ultrapura → 200 mL de amostra de água filtrada → Lavagem com 3 mL de água → Secagem à vácuo 20 min → Eluição com 1 mL de metanol + 1 mL de acetonitrila + 1 mL de água → Injeção	HPLC/EM	CHIARELLO et al., 2017
POCs	Condicionamento do cartucho C18 com 12 mL de metanol + 12 mL de água ultrapura → 50 mL de solução padrão de pesticidas (1 µL/L) a 2 mL/min → Lavagem com 6 mL de água ultrapura → Secagem à vácuo 30 min → Eluição com 1 mL de diclorometano → Evaporação → Reconstituição em 1 mL de solução metanol (50 µL/L) → Injeção	CG/EM	FIGUEIREDO CHIAVELLI E COSTA, 2013
Agrotóxicos, Hormônios, Fármacos	Condicionamento com 5 mL de metanol + 5 mL de água ultrapura + 5 mL de água ultrapura em pH 2 → 250 mL de amostra a 5 mL/min → Lavagem com 6 mL de água ultrapura → Secagem à vácuo 40 min → Eluição com 6 mL de metanol → Evaporação → Reconstituição em 200 µL metanol/água Milli-Q (30/70) → Filtração → Injeção	LC-EM/EM	MIJANGOS et al., 2017
HPAs , BPCs	Condicionamento do cartucho MCX (Troca Catiônica de Modo Misto) água ultrapura metanol + metanol com 5% de hidróxido de amônio → 1 L de amostra de água → Eluição com metanol, seguido por hidróxido de sódio a 5% em metanol → Injeção	CG/EM	BOOGE et al., 2013

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos; BCPs: Bifenilos Policlorados; CG/EM: Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas; CG-EM/EM: Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas em Tandem; HPLC/EM: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada à Espectrometria de Massas;; LC-EM/EM – Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas em Tandem. Fonte: Autoria Própria.

3.6 Método QuEChERS

O método QuEChERS (do inglês, *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe* - Rápido, Fácil, Econômico, Efetivo, Robusto e Seguro) é uma técnica de extração e limpeza originalmente desenvolvida por Anastassiades e colaboradores em 2003, para recuperar resíduos de pesticidas de frutas e vegetais, sendo produzidos extratos que podem ser analisados por cromatografia líquida e cromatografia gasosa acopladas à espectrometria de massas (ANASTASSIADES et al., 2003; BRUZZONITI et al., 2014). Essa metodologia foi desenvolvida com o objetivo de melhorar os métodos multiclasse e multirresíduos existentes na época, já que com a utilização desse método é possível obter altas recuperações de uma vasta gama de moléculas, polares e apolares, mesmo com a redução do número de etapas analíticas e com a utilização de uma menor quantidade de reagentes (ANASTASSIADES et al., 2003).

O método original desenvolvido por Anastassiades et. al (2003), envolve as seguintes etapas: extração com acetonitrila; seguida da partição pela adição de sais (sulfato de magnésio e cloreto de sódio), além de um etapa de limpeza denominada Extração em Fase Sólida Dispersiva, a qual utiliza o sorvente PSA (*Primary Secondary Amine*), que tem a finalidade de reter os interferentes presentes na matriz (PRESTES et al., 2011).

O método QuEChERS original foi modificado por Lehotay *et al.* (2005), sendo, então, denominado método QuEChERS acetato, a fim de conseguir maiores taxas de recuperação de pesticidas pela adição de um tampão, o ácido acético, ao solvente de extração (acetonitrila, MeCN) e substituição do cloreto de sódio (NaCl) pelo acetato de sódio (NaAc) na etapa de partição. A adição de um tampão permite que não haja variação significativa no pH da amostra, e, assim, não ocorre degradação dos pesticidas presentes ou modificação da sua estrutura química, o que interfere em sua identificação. Com o desenvolvimento desse método, as etapas de extração e partição ocorrem simultaneamente, o que o torna ainda mais simples (LEHOTAY; MASTOVSKA; LIGHTFIELD, 2005).

Atualmente, o método QuEChERS é empregado para a recuperação de diversas moléculas de interesse ambiental, como pesticidas, produtos farmacêuticos, ésteres de ftalatos e bisfenol de diferentes matrizes ambientais, como solo e sedimentos (BRUZZONITI et al., 2014; ISMAIL; WEE; ARIS, 2017; LIU et al., 2018; SUN et al., 2018). A aplicação desse método permite identificar e quantificar POPs em baixos níveis de concentração em

sedimentos (MIOSSEC, LANCELEUR e MONPERRUS, 2018). Na Tabela 2 está descrito a utilização desse método na identificação de POPs em amostras de sedimentos.

Tabela 2. Utilização do método QuEChERS para extração de Poluentes Orgânicos Persistentes em amostras de sedimentos

POPs	Preparação da amostra	Técnica de Análise	Referência
HPAs BPCs POCs	2 g de sedimento + 100 ng/g cada de naftaleno-d8 + acenafteno-d10 + perileno-d12 + atrazina-d5 + carbamazepina-d10 + MX-d15 + 4 mL de água ultrapura → Agitação → 10 mL EtOAc/toluene 75/25 → Vórtex → Tampão citrato → Vórtex 1 min → Centrifugação → <i>clean-up</i> : sobrenadante + 1200 mg de MgSO ₄ + 400 mg PSA + 400 mg C18C → Vórtex → Centrifugação → Evaporação → Vórtex → Injeção	CG/EM	MIOSSEC, LANCELEUR e MONPERRUS, 2018
Agrotóxicos	10 g de sedimento → Vortex → 10 mL de acetonitrila com 1% de ácido acético → Agitação manual 1 min → <i>clean-up</i> : sobrenadante + 3 g de MgSO ₄ + 1,7 g NaAc → Agitação manual 1min → Centrifugação → Injeção	HPLC/EM	CHIARELLO et al., 2017
Fármacos Hormônios Agrotóxicos Plastificantes Alquifenóis	2 g de sedimento + água → Agitação manual → Vórtex 30 s → 10 mL de tampão acetato e QuEChERS → Agitação manual → Vórtex 30 s → Centrifugação 5000 rpm 5 min → 6 mL MeCN + 15 mL PSA/GCB (900 mg MgSO ₄ + 150 mg PSA + 15 mg Negro de Fumo Grafítizado) → Agitação manual → Vórtex 30 s → Centrifugação → Evaporação → Injeção	LC-EM/EM	BEILIOZ-BERBIER et al., 2014
Compostos fenólicos	5 g de sedimento + água ultra pura + acetonitrila com 1% ácido acético → Agitação → 1,7 g NaAC + 6 g MgSO ₄ + 4 g NaCl (cloreto de sódio) → Agitação → Centrifugação 5000 rpm 5 min → <i>Clean-up</i> : sobrenadante + cartuchos Florisil → Extrato + 0,4 g MgSO ₄ → Evaporação → Reconstituição → Agitação → Injeção	CG-QqQ-EM/EM	CZECH et al., 2016
HPAs	5 g de sedimento + água ultra pura + 200 µL de solução padrão de PAH (1 ng/ µL) → Vórtex → Repouso 30 min → Agitação + 5 mL de acetato de etila → Extração: 3,75g MgSO ₄ /NaAC (4:1) → Vórtex 5 min → Centrifugação → Evaporação → Extrato + tubos de dSPE (50 mg PSA + 150 mg MgSO ₄) → Agitação → Centrifugação → Injeção	CG - CG/ToF-EM	NEIRA et al., 2016

HPAs: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos; BCPs: Bifenilos Policlorados; CG/EM: Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas; HPLC/EM: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Acoplada à Espectrometria de Massas; CG-CG/ToF-EM – Cromatografia Gasosa Bidimensional Acoplada à Espectrometria de

Massas por Tempo de Voo; CG-QqQ-EM/EM - Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas Triplo Quadrupolo; LC-EM/EM – Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas em Tandem. Fonte: Autoria Própria

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Descrição da área de estudo

O Estuário do rio Mamanguape está localizado no litoral norte do Estado da Paraíba, a cerca de 80 km da capital João Pessoa, entre as coordenadas geográficas 6°43'02'' a 6°51'54'' S e 35°01'46'' a 34°54'04'' W. Possui aproximadamente 25 km de extensão no sentido Leste-Oeste e uma largura de 5 km no sentido Norte-Sul, ocupando uma área de 16.400 ha (MOURÃO e NORDI, 2002; CAMPOS et al., 2015). De acordo com a classificação climática de Köppen-Geiger, o tipo de clima na região é classificado como tropical com verões secos, com temperatura média anual variando de 24 a 25 °C (ALVARES et al., 2013). A estação úmida ocorre de fevereiro a julho e a estação seca ocorre de outubro a dezembro. Os meses de janeiro, agosto e setembro correspondem a períodos de transição entre as estações húmidas e secas (MEDEIROS et al., 2016).

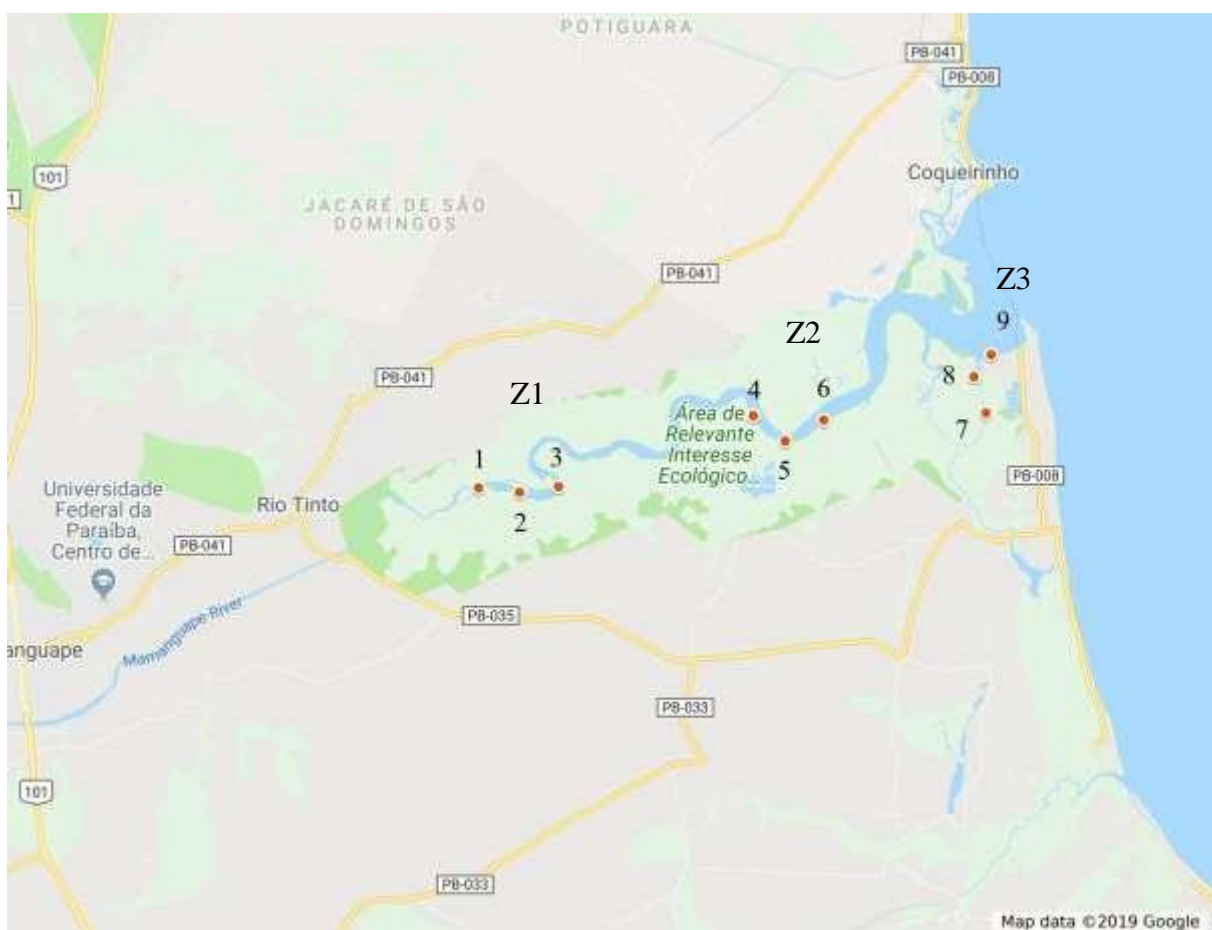
4.2 Amostragem

Em dezembro de 2017, no período da manhã, foram coletadas amostras de água e sedimento em três zonas do estuário do rio Mamanguape de acordo com seu gradiente salino. Em cada ponto, coletaram-se três amostras em duplicata. Com isso, totalizou-se 9 pontos de coleta e 18 amostras de água e sedimento cada. A localização dos pontos de coleta pode ser observada na Figura 3 e na Tabela 3 com a salinidade respectiva de cada ponto. A salinidade da água foi medida com auxílio de um refratômetro portátil (modelo VX100SG).

Tabela 3. Localização dos pontos de coleta das amostras de água e sedimentos ao longo do estuário do rio Mamanguape com suas respectivas salinidades

Pontos de coleta	Localização	Salinidade (mg L ⁻¹)
Zona 1	1 6°48'37.16"S / 35° 2'5.17"O	20
	2 6°48'49.21"S / 35° 1'41.45"O	20
	3 6°48'16.17"S / 35° 1'12.15"O	20
Zona 2	4 6°47'27.40"S / 34°58'40.20"O	25
	5 6°47'29.20"S / 34°58'1.46"O	25
	6 6°47'2.24"S / 34°57'50.52"O	30
Zona 3	7 6°47'7.20"S / 34°55'6.46"O	35
	8 6°46'7.52"S / 34°55'6.37"O	35
	9 6°46'7.35"S / 34°55'6.43"O	35

Figura 3. Localização dos pontos de coleta das amostras de água e sedimento ao longo do estuário do rio Mamanguape



Zona 1 (Pontos de coleta 1, 2 e 3); Zona 2 (Pontos de coleta 4, 5 e 6); Zona 3 (Pontos de coleta 7, 8 e 9). Fonte: Google Maps (<http://maps.google.com>, 2019)

4.2.1 Coleta das amostras de água

Em cada ponto, 1 L de água em duplicata, foi coletado em garrafa de vidro de cor âmbar, as quais foram previamente higienizadas com ácido nítrico, metanol e água deionizada. Posteriormente, as amostras coletadas foram armazenadas em caixas térmicas a 4 °C até a chegada ao local de pesquisa, onde as mesmas foram armazenadas em freezer a -20 °C até serem submetidas às análises.

4.2.2 Coleta das amostras de sedimento

As amostras de sedimento foram coletadas com auxílio de um coletor simplificado (Core), a uma profundidade de aproximadamente 0-10 cm e armazenadas em sacos plásticos zipados. Em cada ponto de coleta, foram coletadas cinco amostras simples para compor

aproximadamente 1 kg de amostra. Após a coleta, as amostras foram armazenadas em caixas térmicas a 4 °C até a chegada ao local de pesquisa.

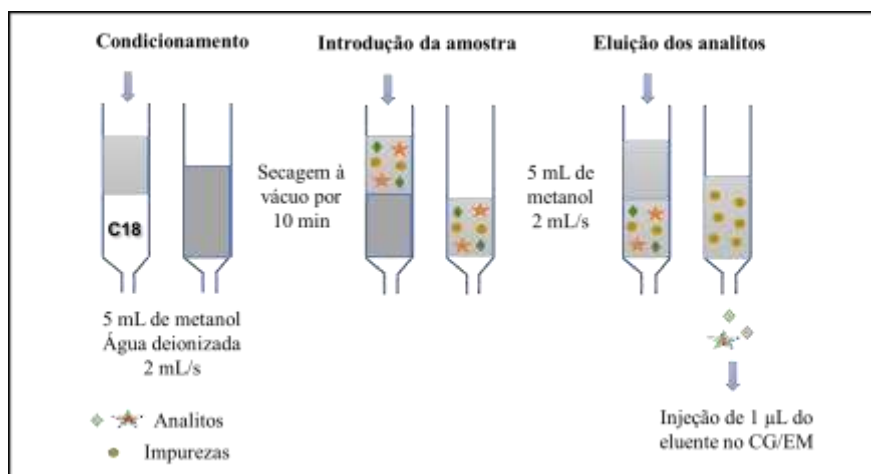
4.3 Preparação das amostras

A preparação das amostras e análise cromatográfica foi realizada no Laboratório de Química Sanitária e Ambiental (LAQUISA), localizado na Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários – EXTRABES, a qual foi concedida como centro de pesquisa a Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), situado no bairro do Tambor, município de Campina Grande – Paraíba, Brasil.

4.3.1 Extração dos analitos das amostras aquosas

Logo após as amostras de água serem filtradas em membrana de acetato de celulose e nitrato (0,45 μm), foram submetidas ao preparo por extração em fase sólida (EFS), utilizando-se um sistema *manifold* com capacidade para 12 cartuchos e uma bomba de vácuo modelo SA55JXHTP-4698 CAT. Os cartuchos octadecilsilano tipo C18 da marca VertiPak™ de 500 mg/6mL, tamanho de partícula de 50 μm e tamanho de poro de 60 Å, foram condicionados com 5 mL de metanol grau HPLC e 5 mL de água deionizada e purificada por sistema *Milli-Q* a uma vazão de aproximadamente 2 mL/min. Os cartuchos foram secos a vácuo durante 10 min para, posteriormente, passar 1 L de amostra através do cartucho. A eluição dos analitos foi realizada adicionando-se 5 mL de metanol grau HPLC a uma vazão de aproximadamente 2 mL/min.

Figura 4. Preparação das amostras de água por extração em fase sólida



Legenda: CG/EM: Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas; C18: Cartuxo tipo octadecilsilano. Fonte: Adaptado de JARDIM, 2010.

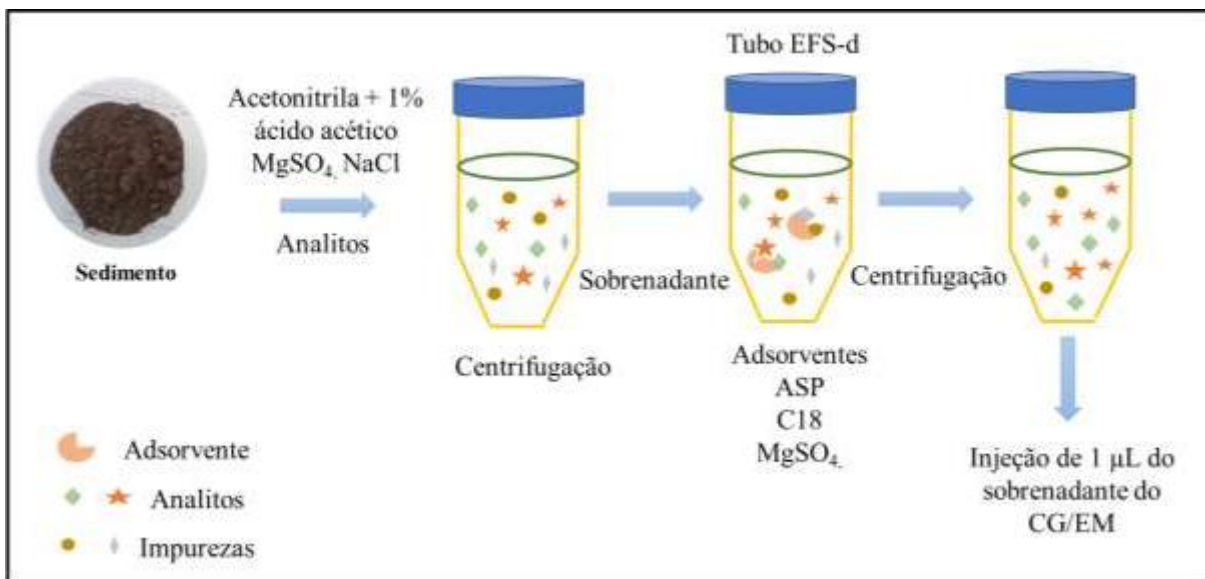
4.3.2 Extração dos analitos das amostras de sedimentos

Anteriormente a etapa de extração dos analitos pelo método QuEChERS, as amostras de sedimentos foram quarteadas e submetidas à secagem natural, sem exposição à luz solar. Após a secagem, as amostras foram maceradas e peneiradas para, então, serem preparadas de acordo com o método QuEChERS Acetado (Figura 5) desenvolvido por Lehotay (2005) e colaboradores. Os procedimentos do método estão listados a seguir:

1. Pesou-se 15 g de sedimento em tudo de centrifugação de 50 mL;
2. Adicionou-se 15 mL de acetonitrila (NaAc) com 1% de ácido acético;
3. Adicionou-se 6g de sulfato de magnésio ($MgSO_4$) anidro e 1,5 g de NaAc;
4. Agitou-se os tubos vigorosamente durante 1 min;
5. Centrifugou-se os tubos a 5000 rpm durante 2 min;
6. O sobrenadante foi transferido para a tubos de EFS-d (Extração em Fase Sólida Dispersiva) contendo 50 mg de APS (amina primária secundária), 50 mg C18 (octadecilsilano) e 150 mg de $MgSO_4$ (sulfato de magnésio);
7. Misturar os tubos com os sorventes PSA e C18 durante 20 s;
8. Os tubos foram agitados e centrifugados a 5000 rpm.

Nos passos 1 e 2 ocorre a etapa de extração. Do passo 3 ao 5 ocorre a etapa de partição e a partir do 6, a etapa de limpeza.

Figura 5. Preparação das amostras de sedimentos pelo método QuEChERS



Legenda: ASP: Amina Secundária Primária; CG/EM: Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas; C18: octadecilsilano; MgSO₄: Sulfato de magnésio; NaCl: Cloreto de sódio; Fonte: Adaptado de DENG et. al (2018)

4.4 Condições operacionais da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

Para identificação dos poluentes orgânicos persistentes nas amostras de água e sedimento empregou-se o cromatógrafo gasoso (Thermo Scientific, Trace 1300 GC) acoplado ao espectrômetro de massas (Single Quadrupole Mass Spectrometer). A coluna cromatográfica utilizada foi a HP-5MS de sílica fundida com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura de filme da Varian Technologies (EZ-Guard columns). A temperatura da coluna foi programada com tempo de retenção de 45 min, utilizando rampas de 65 °C com equilíbrio inicial de tempo de 2 min, 20 °C/min até 180 °C, e de 5 °C/min até 280 °C por 20 min. O volume de injeção da amostra foi 1 µL no modo *splitless*. A temperatura da porta do injetor foi ajustada a 250 °C e ambos os recursos dos íons e a linha de transferência foram ajustados a 280 °C. O gás de arraste utilizado foi o gás hélio com 99,99997% de pureza e com fluxo constante de 1 mL/min. Como detector foi utilizado um espectrômetro de massas com ionização por impactos de elétrons (IE) e separação por quadrupolo (Thermo Scientific ISQ-QD). A separação em CG foi alcançada pela avaliação de diferentes *rangers* de temperatura e condições de injeção usando o modo *full-scan*. A faixa de varredura de m/z foi de 50-500 com um tempo de corte do solvente igual a 5 min. A interpretação do espectro de massa de dados de CG-MS foi realizada consultando o banco de

dados do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (National Institute of Standards and Technology, NIST). Foram considerados picos em que a similaridade entre os espectros foi a partir de 40%.

5 RESULTADOS

5.1 Identificação de poluentes orgânicos persistentes nas amostras de água

Na Tabela 4 estão listadas as moléculas identificadas, por CG/EM, nas amostras de água, coletadas ao longo do estuário do rio Mamanguape. Em seguida é apresentada uma discussão acerca da relação da presença delas nessa matriz com as atividades antropogênicas desenvolvidas na região.

Tabela 4. Moléculas identificadas nas amostras de água coletadas ao longo do estuário do rio Mamanguape

	Moléculas	Formula molecular	Pontos de ocorrência
Pesticida	Metaldeído	$C_8H_{16}O_4$	3,4,5,6,8 e 9
	Éster fenilmetílico	$C_8H_{10}N_2O_2$	1 e 2
	2,6-Di-terc-butil-P-benzoquinona	$C_{14}H_{20}O_2$	1,2,3,4,5,6,7, 8 e 9
Álcool	2-Etil hexanol	$C_8H_{18}O$	9
	Eritritol	$C_4H_{10}O_4$	3
	Tiodiglicol	$C_4H_{10}O_2S$	1,2,3, 5,6, e 9
Ftalatos	Trietilenoglicol	$C_8H_{16}O_4$	7
	Dibutilftalato	$C_{16}H_{22}O_4$	4 e 5
	Adipato de etilhexílio	$C_{22}H_{42}O_4$	1,2,3,4,5,6,7, 8 e 9
	Bis (2-etilhexil) Ftalato	$C_{24}H_{38}O_4$	1
	Ftalato de dietila	$C_{12}H_{14}O_4$	1
	Ftalato de dihexil	$C_{20}H_{30}O_4$	1,2 e 3

Dentre moléculas identificadas nas amostras de água, três estão incluídas na lista de poluentes prioritários da US-EPA (United States Environmental Protection Agency, 2014), o ftalato de dietila, o dibutilftalato e o bis (2-etilhexil) ftalato. Tais moléculas são derivados de ésteres de ftalato (PAEs), que têm sido amplamente utilizados desde 1920 na fabricação de produtos plásticos, para melhorar a durabilidade, flexibilidade, elasticidade e capacidade de trabalho de substâncias poliméricas, como o policloreto de vinila (PVC) (ABDEL DAIEM et al., 2012; KIANI et al., 2018), já que na sua forma pura o PVC é um material rígido

(CARLOS; DE JAGER; BEGLEY, 2018). Os ésteres de ftalato de baixo peso molecular como o ftalato de dietila e o dibutilftalato são componentes de solventes industriais, adesivos, ceras, tintas, cosméticos, repelentes, transportadores de inseticidas e produtos farmacêuticos (SCHETTLER et al., 2006; XIE et al., 2007). O bis (2-etilhexil) ftalato, de alto peso molecular, é um dos ftalatos produzidos em maior quantidade para de ser utilizado na fabricação de materiais de construção, roupas e mobiliário (SCHETTLE et al., 2006). Além desses produtos, os ésteres de ftalato estão presentes em dispositivos médicos, detergentes, surfactantes, embalagens, brinquedos, produtos alimentares e têxteis, entre outros (NET et al., 2015). Outras substâncias que foram identificadas nas amostras de água e que fazem parte da família química dos ésteres de ftalato são o ftalato de dihexil e o adipato de etilhexilio (CARLOS; DE JAGER; BEGLEY, 2018).

O Tiodiglicol em meio líquido é um produto da hidrólise do gás mostarda, um agente de guerra química que foi amplamente utilizado durante a primeira guerra mundial e no conflito entre Irã e Iraque (JÕUL; VAHER; KUHTINSKAJA, 2018). Na presença de ácido clorídrico concentrado, o tiodiglicol converte-se reversivelmente para gás mostarda, sendo assim, um precursor desse agente de guerra (MAHYARI, 2016). Precursores de agente de guerra que têm relativamente pequenas moléculas, como o tiodiglicol, podem ser utilizados na síntese de produtos tóxicos, como pesticidas organoclorados (QUAGLIANO et al., 2018).

O eritritol é um álcool de açúcar de quatro carbonos, produzido a partir da fermentação do milho ou amido de trigo (MUNRO et al., 1998). Em 2011 foi aprovado pela US FDA (*Food and Drug Administration*) para ser utilizado como aditivo alimentar em edulcorantes. Por não ser tóxico a seres humanos e não prejudicar espécies de insetos não alvos, ele vem sendo utilizado como inseticida orgânico (SAMPSON et al., 2017). O eritritol é utilizado, principalmente, no controle de pragas de dípteras, como a *Drosophila suzuki*, a *Musca domestica* e a *Drosophila melanogaster* (BURGESS; KING, 2017; CHOI et al., 2017; O'DONNELL et al., 2018; SAMPSON et al., 2017; TANG et al., 2017).

O 2-ethyl-hexanol é um composto orgânico volátil pertencente ao grupo dos compostos oxigenados (DO et al., 2015). Nos últimos anos, o 2-etil-1-hexanol está sendo utilizado como solvente, lubrificante e como matéria-prima para produção de plastificantes e adesivos (MIYAKE et al., 2016). Sua emissão no ambiente ocorre pela hidrólise alcalina do bis (2-etilhexil) ftalato (CHINO et al., 2013), molécula também identificada, como citado anteriormente.

O éster fenilmetílico é uma molécula constituinte do flurazole, um agente de proteção contra herbicida utilizado no tratamento de plantas ou sementes (HIRASE; MOLIN, 2001) para protegê-las da toxicidade dos herbicidas (REQUEJO; TENA, 2012).

Habib e Karim, (2016) constatou que o extrato da flor da espécie *Calotropis gigantea* tem propriedades potenciais para ser utilizado como inseticida no controle da praga *Tribolium castaneum*. Uma das moléculas presentes no extrato foi a 2,6-Di-terc-butil-P-benzoquinona, o que indica que esta molécula pode ser parte constituinte de algum produto que é utilizado como agrotóxico na cultura da cana-de-açúcar ou na carcinicultura.

O Trietilenoglicol é um produto natural que é frequentemente utilizado como plastificante em materiais termoplásticos à base de polímeros sintéticos ou naturais, como o polietileno glicol de baixa intensidade para melhorar sua biodegradabilidade (SUNILKUMAR et al., 2012) e proteínas, devido a sua capacidade de formar ligações hidrofóbicas e de hidrogênio (HICKS et al., 2015).

O metaldeído (2,4,6,8 – Tetrametil – 1,3,5,7 - Tetroxocano) é um pesticida utilizado no controle de caracóis e lesmas (SEMITSOGLOU-TSIAPOU et al., 2016). Por ser polar, altamente solúvel em água ($200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 17°C) e ter baixa capacidade de adsorver à matéria orgânica do solo, o metaldeído pode atingir rapidamente as águas superficiais, principalmente, no período chuvoso (CASTLE et al., 2018; HALLETT et al., 2016). Por isso, é considerado um poluente emergente e frequentemente é detectado em águas superficiais ou ribeirinhas impactadas em concentrações acima do limite determinado pela Diretiva de Água Potável do Reino Unido, o qual é de $0,1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (CASTLE et al., 2018; SCHUMACHER et al., 2016).

5.2 Identificação de poluentes orgânicos persistentes nas amostras de sedimentos

Na Tabelas 5 estão listadas as moléculas identificadas, por CG/EM, nas amostras de sedimentos coletadas ao longo do estuário do rio Mamanguape. Em seguida é apresentada uma discussão acerca da relação da presença delas nessa matriz com as atividades antropogênicas desenvolvidas na região.

Tabela 5. Moléculas identificadas nas amostras de sedimentos coletadas ao longo do estuário do rio Mamanguape.

	Moléculas	Fórmula molecular	Pontos de ocorrência (P)	
Pesticida	Formiato de metila	$C_2H_4O_2$	2	
Composto nitrogenado	Ureia	CH_4N_2O	3,4,6,7,8,9	
	Coprolactama	$C_6H_{11}NO$	1,2,3,4,5,6,7 e 9	
	2-Butanol	$C_4H_{10}O$	1	
COV	2-Butoxietanol	$C_6H_{14}O_2$	3,4,6,7 e 8	
	3- Pentanol	$C_5H_{12}O$	1	
	Metilbutalamina	$C_5H_{13}N$	1 e 3	
Fenol	2,4-di-terc-butilfenol	$C_{14}H_{22}O$	1,2,3,4,5,6,7,8 e 9	
	Bis (2-etilhexil) Ftalato	$C_{12}H_{14}O_4$	1, 3, 4 e 5	
	Dibutilftalato	$C_{16}H_{22}O_4$	1 e 6	
	Dimetilftalato	$C_{10}H_{10}O_4$	1	
Ftalato	Ftalan	C_8H_8O	1,2,3,4,5,6,7,8 e 9	
	Ftalato de dietila	$C_{12}H_{14}O_4$	1	
	Ftalato de dihexil	$C_{20}H_{30}O_4$	1	
	Ftalato de diisononila	$C_{26}H_{42}O_4$	1	
Hidrocarboneto	Decano	$C_{10}H_{22}$	1,2	
	Dodecano	$C_{12}H_{26}$	1,2,3,4,5,6,7,8 e 9	
	Dodecene	$C_{12}H_{24}$	8 e 9	
	Heptadecano	$C_{17}H_{36}$	5 e 6	
	Hexadecano	$C_{16}H_{34}$	1,3,4,6,7,8 e 9	
	Isopreno	C_5H_8	2	
	Pentadecano	$C_{15}H_{32}$	1 e 5	
	Pentadecene	$C_{15}H_{30}$	1,2,3 e 9	
	Tetradecano	$C_{14}H_{30}$	2,6,8,9	
	Tetradeceno	$C_{14}H_{28}$	1,2,3,4,5,6,7,8 e 9	
	Tridecene	$C_{13}H_{26}$	4,6,	
	Undecano	$C_{11}H_{24}$	3,5,6,7,8,9	
	Hormônio Organosulfurado	Etisterona	$C_{21}H_{28}O_2$	4,6 e 7
		Sulfeto de Crbonila	COS	1

Como pode ser observado pelas Tabelas 3 e 4, os mesmos ftalatos identificados nas amostras de água foram também encontrados nas amostras de sedimento, com exceção do dimetilftalato, diisonilftalato e do ftalan os quais foram encontrados apenas nos sedimentos. O dimetilftalato está na lista de poluentes prioritários da US-EPA (United States Environmental Protection Agency, 2014), é insolúvel em água e apresenta uma densidade maior do que a água, o que explica o fato dele não estar presente também nas amostras de água. Além de ser utilizado como plastificante, o dimetilftalato é também utilizado como pesticida em frutas, legumes e outros cultivos, e como repelente de insetos para mosquitos e moscas (DENG et al., 2018). O diisonilftalato (DiNP) é um aditivo plástico da família dos orto-ftalatos de alto peso molecular. Cerca de 95% de sua fabricação é utilizada em aplicações de PVC (policloreto de vinila) (FORNER-PIQUE et al., 2018).

Estudos reportam que ftalatos estão sendo detectados na água e sedimentos de estuários vulneráveis à poluição ambiental (SELVARAGI et al., 2015; LI et al., 2016). O bis (2-etilhexil) ftalato é o tipo de ftalato mais predominante na água e sedimentos devido à urbanização e industrialização. O segundo predominante é o dibutilftalato. Isto porque são os ésteres de ftalato mais produzidos e utilizados (GAO e WEN, 2016). Para corroborar com esta afirmação, no estudo desenvolvido por Li et al. (2016) para identificarem a presença de ésteres de ftalato em água e sedimentos de diferentes estuários da China, foi constatado que os ftalatos mais dominantes nas áreas investigadas foram o bis (2-etilhexil) ftalato e o dibutilftalato.

Assim como os ftalatos, o composto fenólico 2,4-di-tercbutilfenol é utilizado como aditivo plástico. Esse composto é frequentemente identificado na água e sedimentos aquáticos de regiões onde há intensa atividade industrial e que são densamente povoadas (DEKIFF et al., 2014; LI et al., 2015). Sua presença nessas matrizes ambientais é atribuída, principalmente, à presença de microplásticos (FRIES et al., 2013).

O formiato de metila é um dos intermediários químicos mais importantes, podendo ser utilizado para sintetizar diversos produtos químicos, dentre eles o ácido fórmico, o ácido acético, o etilenoglicol, o propionato de metila e o metilglicolato. Na agricultura ele é utilizado como pesticida, bactericida e dessecante de frutas (ZHAO et al., 2015).

A ureia é um fertilizante nitrogenado comumente utilizado nos campos agrícolas para aumentar a produção (SAMAL et al., 2017). Além disso, compostos orgânicos derivados de ureia são utilizados como pesticidas com atividade herbicida e inseticidas, os quais incluem o monolinurom, o clorotolurom, o diurom, o isoproturom, o linurom o dimefurom, o

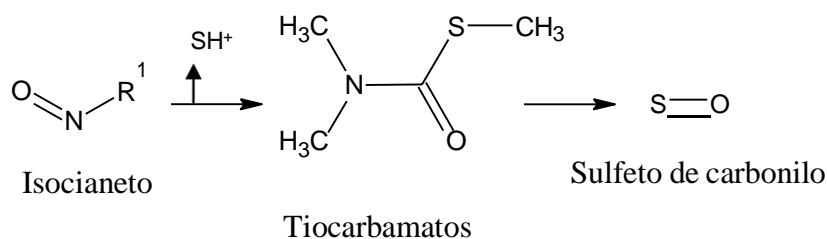
diflubenzurom, o teflubenzurom e o lufenurom (DOTOWY et al., 2015). A ureia é um resíduo de pesticida amplamente identificado em sistemas aquáticos onde há intensa atividade agrícola (DIVYA e BELAGALI, 2012). A ureia penetra nas águas superficiais e subterrâneas através da lixiviação e escoamento superficial de terras agrícolas. Sua entrada na água superficial depende das propriedades físicas do solo, como a textura (DIVYA e BELAGALI, 2012).

O sulfeto de carbonila (OCS) é um gás incolor, inodoro (quando puro) e relativamente estável com um ponto de ebulição de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ele é pouco solúvel em água, tendo uma solubilidade de $3,56\text{-}1,49\text{ g L}^{-1}$ a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (BARTHOLOMAEUS e HARITOS, 2005). Por ser um gás traço, sua concentração na atmosfera é de cerca de 500 ppt (BUNK et al., 2017)

O sulfeto de carbonila é um gás que ocorre naturalmente no ambiente. Ele está presente naturalmente na atmosfera, plantas e solo, bem como em muitos alimentos crus e processados, incluindo cereais e oleaginosas (REN et al., 2000). É produzido naturalmente em solos, raízes, brotos de plantas, por micro-organismos e é um subproduto do metabolismo aeróbio dos mamíferos. A sua ocorrência natural está relacionada à do dissulfeto de carbono e com o ciclo do enxofre (BARTHOLOMAEUS e HARITOS, 2005). Os solos são conhecidos por terem o potencial de serem fontes ou sumidouros de OCS, dependendo da qualidade e fonte do solo, e de vários fatores, como a concentração atmosférica de OCS, temperatura ou teor de água no solo (BUNK et al., 2017).

Dentre suas aplicações, o sulfeto de carbonila pode ser utilizado como inseticida fumigante (RAJASHEKAR, 2016). Ele foi desenvolvido para substituir o brometo de metila, que foi eliminado devido a suas propriedades de esgotamento do ozônio, e para suplementar o gás fosfina devido ao desenvolvimento da resistência nos insetos (BARTHOLOMAEUS e HARITOS, 2005).

Esse gás pode ainda estar presente no ambiente por ser um produto da decomposição dos tiocarbamatos. A decomposição de tiocarbamatos leva à formação do metabólito de isocianato altamente reativo ou metabólito de sulfeto de carbonila, como mostra a Figura 6. Tiocarbamatos são compostos amplamente utilizados como pesticidas, bem como aceleradores na indústria da borracha, repelentes de animais e biocidas em produtos domésticos (MATHIEU et al., 2015).

Figura 6. Decomposição de tiocarbamatos

Fonte: Adaptado de MATHIEU et al., 2015

O sulfeto de carbonila é classificado como irritante para a pele, olhos, nariz, garganta e pulmões, causando tosse e espirros, provavelmente por causa de sua capacidade de sofrer hidrólise e formar sulfeto de hidrogênio. Em concentrações de vapor baixa a moderada, a ação irritante parece ser mais perceptível. Esta irritação pode assumir a forma de e conjuntivite dolorosa, aumento da produção de lágrimas e aumento da sensibilidade à luz. Concentrações baixas a moderadas também podem causa náusea, diarreia, saliva profusa, dor de cabeça, e confusão mental (SVORONOS e BRUNO, 2002).

Como o sulfeto de carbonila pode estar presente no ambiente por fontes biogênicas ou antropogênicas, para confirmar se a presença desse gás em sedimentos do estuário do rio Mamanguape é devido às atividades antropogênicas, é necessário fazer a quantificação para comprovar se sua concentração no ambiente excede os valores naturais.

O 2-butoxietanol é um composto orgânico volátil (COV) da família química dos ésteres glicólicos (PÉREZ et al., 2016). À temperatura ambiente (temperatura de ebulição 171,2 °C; pressão de vapor saturado 0,76 mmHg (20 °C)) é um líquido incolor com odor suave, usado como solvente para tintas, tintas de impressão, corantes, detergentes, fluidos de freio, plastificantes e pesticidas (AZUMA et al., 2017). Devido a sua alta solubilidade em água, estabilidade química e baixo custo, é amplamente utilizado na indústria (PÉREZ et al., 2016). O 2-butoxietanol é utilizado como ingrediente inerte de pesticidas. Essas substâncias fazem parte da formulação dos pesticidas com o objetivo de melhorar a estabilidade, distribuição e eficácia do ingrediente ativo do pesticida. O 2-butoxietanol faz parte da formulação do herbicida 2,4 D (ácido diclorofenóxiacético) (SURGAN, CONDON e COX, 2010). De acordo com ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) este ingrediente ativo é autorizado para ser utilizado no Brasil na cultura da cana-de-açúcar. Cultura esta que, como já foi mencionado, circunda todo o estuário do rio Mamanguape.

A Caprolactama é uma amida cíclica de ácido capróico e é amplamente utilizada como precursor para polímero sintético. Ela possui melhor combinação de propriedades termomecânicas adequadas para fabricação de compósitos poliméricos devido à sua estrutura flexível ($-NH-CO-$) formada durante reação *in situ* da caprolactama alifática cíclica com benzoxazina (SETHURAMAN e ALAGAR, 2014). Apresenta alta solubilidade em água (KLEIN et al., 2018). A caprolactama (CPL) é uma importante matéria-prima química orgânica, usada principalmente para produzir fibras sintéticas e plásticas de poliamida 6 (comercialmente, conhecida com nylon 6) (SHI et al., 2015). O nylon 6 é um tipo de poliamida sintetizada a partir da polimerização de monômeros da caprolactama (CAP). Em 2001, 73% do nylon 6 produzido destinava-se, sob forma de fibras, à fabricação de tapetes e vestuário, enquanto os 27% restantes, sob a forma de resinas, eram utilizados pela indústria para a produção de plásticos (BOMFIM et al., 2009). A caprolactama também tem amplas aplicações em engenharia médica para a produção de antiagregantes plaquetários 6-aminocapróicos. A produção mundial de caprolactama é de aproximadamente 4,5 bilhões de quilos por ano (SHI et al., 2015).

Partículas de plástico contêm ou adsorvem eficientemente substâncias químicas hidrofóbicas, de baixo peso molecular e que estão ligadas não covalentemente. Essas moléculas incluem POPs, como ésteres de ftalato e aditivos plásticos, como o 2-ethyl-hexanol, o trietilenoglicol, o 2,4-di-tercbutilfenol e a caprolactama. Por isso, partículas de plástico contribuem para o transporte, bioacumulação de poluentes por animais marinhos e estão entre os contaminantes mais comumente detectados, sendo onipresente em todos os compartimentos ambientais: água, solo, sedimentos, atmosfera (FRIES et al., 2013; WILKINSON et al., 2015; KOELMANS et al., 2016; ANDRADY, 2017).

O 2-butanol tem uma variedade de aplicações, podendo ser utilizado como solvente, intermediário químico, produtos de limpeza industriais e aditivo de combustíveis (JIN et al., 2011). Além disso, por ser ter alto índice de octano e baixo ponto de ebulição (ARAI et al., 2006).

O 3-pentanol é um álcool amílico com vários isômeros, emitido por micro-organismos, plantas e insetos (componente de feromônios sexuais). Pesquisas reportam que a aplicação do 3-pentanol pode melhorar a resistência de plantas contra doenças causados por bactérias, vírus e praga de insetos (CHOY et al., 2014; SONG, CHOY e RUY et al., 2015).

O 3-metilbutilamina é um semioquímico, composto orgânico volátil produzido por micro-organismos. Esses compostos voláteis atuam como mensageiros dentro ou entre

espécies de insetos, induzindo comportamentos particulares, como a localização de uma fonte de alimentos, a orientação para um local adequado de oviposição, a seleção de um local de reprodução adequado e a localização de anfitriões ou presas (LEROY et al., 2011). Além disso, semioquímicos produzidos por determinados fungos e bactérias podem ser utilizados no controle de pragas (DAVIS et al., 2013).

A presença de hidrocarbonetos alifáticos em sistemas aquáticos, como o decano, o undecano, o pentadecano, o heptadecano, o tetradecano, o dodecano, pentadecene, tetradecene e dodecene, não necessariamente é indicativo de poluição, uma vez que eles podem ocorrer no meio ambiente por fontes biogênicas (pirólise, diagênese, biossíntese e infiltração natural) (WANG et al., 2006; KANZARI et al., 2014; ZAGHDEN et al., 2014; WANG et al., 2015). Entretanto, diversos estudos reportam que a presença desses contaminantes nos sedimentos aquáticos, é devido, em grande parte, às atividades antropogênicas (combustão incompleta da matéria orgânica, incluindo biomassa e combustíveis fósseis, do derramamento do petróleo ou produtos de refinaria, resíduos de óleo e urbanos) (MILLE et al., 2007; KANZARI et al., 2014; WANG et al., 2014).

Em sistemas aquáticos, os hidrocarbonetos tendem a se associar à matéria orgânica particulada e, posteriormente, são depositados nos sedimentos subjacentes devido à sua natureza hidrofóbica. Por isso, os sedimentos são considerados um dos principais compartimentos de acumulação desses contaminantes, fazendo com que eles permaneçam por um longo período de tempo no ambiente (MILLE et al., 2007; FRENA et al., 2017).

Medeiros e Bicego (2004), ao investigarem a presença de hidrocarbonetos naturais e antropogênicos em sedimentos marinhos da Baía de Santos e do estuário, localizado no sudeste do Estado de São Paulo, Brasil, concluíram que a ocorrência desses contaminantes nos sedimentos é devido à emissão de efluentes industriais e domésticos, à deposição de resíduos sólidos e instalações de armazenamento de petróleo e derivados.

Frena et al. (2017) ao estudarem a distribuição e fontes de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos em sedimentos do sistema estuarino Itajaí-Açu no Brasil, constatou que as principais fontes de contaminação dos sedimentos estão relacionadas ao petróleo, já que o sistema estuarino é impactado por atividades antropogênicas, como indústrias de processamento de pescado que estão instaladas ao longo das margens do estuário e grande tráfego marítimos devido à presença do Porto de Itajaí.

O decano é utilizado, principalmente, como componente de combustíveis para motores, na síntese orgânica de produtos de parafina, indústria de borracha, de processamento

de papel e agentes de limpeza (YAO et al., 2016). O decano é um composto orgânico volátil de preocupação ambiental por ser recalcitrante, sendo dificilmente biodegradado no ambiente (FELS et al., 2016). Ele é amplamente encontrado em diferentes matrizes ambientais, como solo, água e sedimentos (KWON et al., 2014; KENZHEGALIEV et al., 2018).

O isopreno é um líquido volátil, odorífero e incolor (temperatura de ebulição 34°C; pressão de vapor saturado de 53,2 kPa a 20 °C). Ele tem amplas aplicações industriais, sendo utilizado como aditivo de combustível, matéria prima para produção de borracha sintética e natural, poliisobutileno e butílico, fabricação de perfumes e pesticidas (LV et al., 2015; AZUMA et al., 2017; YAO et al., 2018). O isopreno é derivado de matérias primas do petróleo (LV et al., 2015). Entretanto, ele pode ser emitido no ambiente por plantas terrestres, microalgas (principais produtoras no ambiente aquático) e solo, sendo considerado o composto orgânico volátil biogênico que é mais abundantemente produzido na terra. Esse COV é altamente reativo e pode ter efeitos atmosféricos diversos e frequentemente prejudiciais, que afetam o clima e a saúde (JOHNSTON et al., 2017; MCGENITY, CROMBI e MURELL, 2018). Isso ocorre, pois, o isopreno emitido na atmosfera, ao sofrer oxidação, pode formar aerossóis secundários que contribuem com a formação de material particulado (RATTANAVARAHA et al., 2016).

O etisterona é um hormônio progestínico, utilizado como contraceptivo oral e frequentemente identificado em ambientes aquáticos (SHEN et al., 2018; ZHAO et al., 2015). A presença de hormônios utilizados como contraceptivos em sedimentos estuarinos é reportada em diversos estudos (FROEHNER et al., 2011; PHILLIPS et al., 2016; MULABAGAL et al., 2017). Eles podem ser utilizados como suplemento na pecuária e aquicultura. Dentre as principais fontes desses contaminantes estão o escoamento agrícola, o esterco animal, os metabólitos contidos em excrementos de seres humanos contidos em efluentes tratados ou não que são, diretamente ou indiretamente, descarregados no meio aquático (FROEHNER et al., 2011; ZHAO et al., 2015). Devido ao seu potencial efeito de desregulação endócrina, sua presença no meio aquático pode gerar efeitos adversos nos organismos, principalmente os peixes.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados deste estudo confirmam que o estuário do rio Mamanguape é receptor de poluentes orgânicos persistentes. Os de maior preocupação ambiental são os ésteres de ftalato (bis (2-etilhexil) ftalato, o dibutilftalato e o ftalato de dietila), o tioglicol, o ester fenilmetílico, o metaldeído, a ureia, o sulfeto de carbonila, o formiato de metila e o 2-butoxietanol. A ocorrência desses poluentes no estuário está relacionada a atividade canavieira, tendo em vista que são compostos que fazem parte da formulação de agrotóxicos. Ainda foram identificados poluentes que são amplamente utilizados na indústria como aditivos plástico, como o trietilenoglicol, o 2,4-Di-tert-butilfenol e a caprolactama. A ocorrência desses está relacionada a presença de microplásticos no estuário. Houve ainda a identificação de hidrocarbonetos de petróleo apenas nas amostras de sedimento, sugerindo que o estuário é impactado pelo tráfego de embarcações, amplamente utilizadas no local para pesca e lazer. Apenas nas amostras de sedimentos também foi identificada a etisterona, hormônio amplamente utilizado para suplementação na aquicultura.

REFERÊNCIAS

- ABDEL DAIEM, M. M. et al. Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 109, p. 164–178, 2012.
- AGA, D. S.; THURMAN, E. M. Formation and transport of the sulfonic acid metabolites of alachlor and metolachlor in soil. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 12, p. 2455–2460, 2001.
- AKTAR, W.; SENGUPTA, D.; CHOWDHURY, A. Impact of pesticides use in agriculture: Their benefits and hazards. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 2, n. 1, p. 1–12, 2009.
- ALBUQUERQUE, A. F. et al. Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. **Environ. Sci.: Processes Impacts**, v. 18, n. 7, p. 779–787, 2016.
- ALVARES, C. A. et al. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711–728, 2013.
- ALVES, V. E. N. et al. Do different degrees of human activity affect the diet of Brazilian silverside *Atherinella brasiliensis*? **Journal of fish biology**, v. 89, n. 2, p. 1239–1257, 2016.
- ANASTASSIADES, M. et al. Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce. **Journal of AOAC International**, v. 86, n. 2, p. 412–431, 2003.
- ANDRADE-EIROA, A. et al. Solid-phase extraction of organic compounds: A critical review. part ii. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 80, p. 655–667, 2016.
- ANDRADY, A. L. The plastic in microplastics : A review. **Marine Pollution Bulletin**, v. 119, n. 1, p. 12–22, 2017.
- ANDREU, V.; PICÓ, Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil: Critical review and comparison of methods. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 10–11, p. 772–789, 2004.
- ARAI, T. et al. Synthesis of 2-Butanol by Selective Hydrogenolysis of 1, 4-Anhydroerythritol over Molybdenum Oxide-Modified Rhodium-Supported Silica. **ChemSusChem.**, v. 13, n. 9, p. 1680–1688, 2016.
- ARRUDA-SANTOS, R. H. DE et al. Science of the Total Environment Sources and distribution of aromatic hydrocarbons in a tropical marine protected area estuary under influence of sugarcane cultivation. **Science of the Total Environment**, v. 624, p. 935–944, 2018.
- ARTACHO-CORDÓN, F. et al. Serum and adipose tissue as matrices for assessment of exposure to persistent organic pollutants in breast cancer patients. **Environmental Research**, v. 142, p. 633–643, 2015.
- BAJAJ, S.; SINGH, D. K. Biodegradation of persistent organic pollutants in soil, water and pristine sites by cold-adapted microorganisms: Mini review. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 100, p. 98–105, 2015.

- BARTHOLOMAEUS, A. R.; HARITOS, V. S. Review of the toxicology of carbonyl sulfide , a new grain fumigant. **Food and Chemical Toxicology**, v. 43, n. 12, p. 1687–1701, 2005.
- BERLIOZ-BARBIER, A. et al. Multi-residue analysis of emerging pollutants in sediment using QuEChERS-based extraction followed by LC-MS / MS analysis. **Anal Bioanal Chem**, v. 406, n. 4, p. 1259–1266, 2014.
- BIANCHI, J.; CABRAL-DE-MELLO, D. C.; MARIN-MORALES, M. A. Toxicogenetic effects of low concentrations of the pesticides imidacloprid and sulfentrazone individually and in combination in in vitro tests with HepG2 cells and Salmonella typhimurium. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 120, p. 174–183, 2015.
- BJÖRKLUND, E. et al. Introducing selective supercritical fluid extraction as a new tool for determining sorption/desorption behavior and bioavailability of persistent organic pollutants in sediment. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, v. 43, n. 1–3, p. 295–311, 2000.
- BOOIJ, P. et al. Chemosphere Extraction tools for identification of chemical contaminants in estuarine and coastal waters to determine toxic pressure on primary producers. **Chemosphere**, v. 93, n. 1, p. 107–114, 2013.
- BRANDT, A. et al. The neonicotinoids thiacloprid, imidacloprid, and clothianidin affect the immunocompetence of honey bees (*Apis mellifera* L.). **Journal of Insect Physiology**, v. 86, p. 40–47, 2016.
- BRUZZONITI, M. C. et al. QuEChERS sample preparation for the determination of pesticides and other organic residues in environmental matrices: A critical review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, n. 17, p. 4089–4116, 2014.
- BURGESS, E. R.; KING, B. H. Insecticidal Potential of Two Sugar Alcohols to *Musca domestica* (Diptera: Muscidae). **Journal of Economic Entomology**, v. 110, n. 5, p. 2252–2258, 2017.
- CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements. **Fundamentos de Química Analítica**, v. 58, p. 374, 2005.
- CARLOS A. S. AGUIAR JÚNIORA, NADJA T. M. SILVAA, D. F. S. E A. M. F. Extração em fase sólida de resíduos de agrotóxicos de água superficial, empregando um sorvente de menor retenção. **Química Nova**, v. 41, n. 6, p. 641–647, 2018.
- CARLOS, K. S.; DE JAGER, L. S.; BEGLEY, T. H. Investigation of the primary plasticisers present in polyvinyl chloride (PVC) products currently authorised as food contact materials. **Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, v. 49, p. 1–9, 2018.
- CASTLE, G. D. et al. Calibration and field evaluation of the Chemcatcher passive sampler for monitoring metaldehyde in surface water. **Talanta**, v. 179, n. August 2017, p. 57–63, 2018.
- CHIARELLO, M. et al. Determinação de agrotóxicos na água e sedimentos POR HPLC-HRMS e sua relação com o uso e ocupação do solo. **Química Nova**, v. 40, n. 2, p. 158–165, 2017.

- CHINO, S. et al. Measurement of 2-ethyl-1-hexanol emitted from flooring materials and adhesives. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 27, n. 5–6, p. 659–670, 2013.
- CHOI, M. Y. et al. Effect of non-nutritive sugars to decrease the survivorship of spotted wing drosophila, *Drosophila suzukii*. **Journal of Insect Physiology**, v. 99, n. December 2016, p. 86–94, 2017.
- CONRAD, A. et al. Glyphosate in German adults – Time trend (2001 to 2015) of human exposure to a widely used herbicide. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 220, n. 1, p. 8–16, 2017.
- CZECH, T. et al. Science of the Total Environment Fast analysis of 4-tert-octylphenol , pentachlorophenol and 4-nonylphenol in river sediments by QuEChERS extraction procedure combined with GC-QqQ-MS / MS. **Science of the Total Environment**, v. 557–558, p. 681–687, 2016.
- DAVIS, T. S. et al. Microbial Volatile Emissions as Insect Semiochemicals. **Journal of Chemical Ecology**, v. 39, n. 7, p. 840–859, 2013.
- DE MOURA, G. C. et al. Seasonal and spatial shifts in copepod diets within tropical estuaries measured by fatty acid profiles. **Ecological Indicators**, v. 69, p. 284–294, 2016.
- DEKIFF, J. H. et al. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney. **Environmental Pollution**, v. 186, p. 248–256, 2014.
- DENG, Q. et al. INVITED REVIEW PAPER A novel acrylamide modified primary-secondary amine analogue as impurities remover for determination of carbendazim and dimethyl phthalate in apples. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 35, n. 8, p. 1741–1747, 2018.
- DENG, Q. et al. INVITED REVIEW PAPER A novel acrylamide modified primary-secondary amine analogue as impurities remover for determination of carbendazim and dimethyl phthalate in apples. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 35, n. 8, p. 1741–1747, 2018.
- DIVYA, J.; BELAGALI, S. L. Impact of chemical fertilizers on water quality in selected agricultural areas of Mysore district , Karnataka , India. **INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES**, v. 2, n. 3, p. 1449–1458, 2012.
- DO, D. H. et al. Airborne volatile organic compounds in urban and industrial locations in four developing countries. **Atmospheric Environment**, v. 119, p. 330–338, 2015.
- DOLBETH, M. et al. Functional diversity of fish communities in two tropical estuaries subjected to anthropogenic disturbance. **Marine Pollution Bulletin**, v. 112, n. 1–2, p. 244–254, 2016.
- EL-SHAHAWI, M. S. et al. An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. **Talanta**, v. 80, n. 5, p. 1587–1597, 2010.
- ERGER, C.; SCHMIDT, T. C. Disk-based solid-phase extraction analysis of organic substances in water. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 61, p. 74–82, 2014.
- FELS, L. EL et al. Identification and biotransformation of aliphatic hydrocarbons during co-composting of sewage sludge-Date Palm waste using Pyrolysis-GC / MS technique.

Environmental Science and Pollution Research, v. 16, p. 16857–16864, 2016.

FERNANDEZ, L. A. et al. Calculating the diffusive flux of persistent organic pollutants between sediments and the water column on the palos verdes shelf superfund site using polymeric passive samplers. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 7, p. 3925–3934, 2014.

FORNER-PIQUER, I. et al. Disruption of the gonadal endocannabinoid system in zebra fish exposed to diisononyl phthalate. **Environmental Pollution**, v. 241, p. 1–8, 2018.

FRIES, E. et al. Environmental Science Processes & Impacts scanning electron microscopy †. **Environmental Science Processes Impacts**, v. 15, p. 1949–1956, 2013.

FUJII, M. et al. A study on emission of phthalate esters from plastic materials using a passive flux sampler. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 5495–5504, 2003.

GAO, D. W.; WEN, Z. D. Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 986–1001, 2016.

GASULL, M. et al. The relative influence of diet and serum concentrations of organochlorine compounds on K-ras mutations in exocrine pancreatic cancer. **Chemosphere**, v. 79, n. 7, p. 686–697, 2010.

GENÇ, N. et al. Multi-Response Optimization of Process Parameters for Imidacloprid

GKOREZIS, P. et al. The Interaction between Plants and Bacteria in the Remediation of Petroleum Hydrocarbons : An Environmental Perspective. **Frontiers in Microbiology**, v. 7, n. November, p. 1–27, 2016.

GUPTA, V. K. et al. Selective QCM sensor based on atrazine imprinted polymer: Its application to wastewater sample. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 218, p. 215–221, 2015.

HABIB, M. R.; KARIM, M. R. Chemical characterization and insecticidal activity of *Calotropis gigantea* L. flower extract against *Tribolium castaneum* (Herbst). **Asian Pacific Journal of Tropical Disease**, v. 6, n. 12, p. 996–999, 2016.

HÁKOVÁ, M. et al. Nanofiber polymers as novel sorbents for on-line solid phase extraction in chromatographic system: A comparison with monolithic reversed phase C18 sorbent. **Analytica Chimica Acta**, v. 1018, p. 26–34, 2018.

HALLETT, K. C. et al. Developmental toxicity of metaldehyde in the embryos of *Lymnaea stagnalis* (Gastropoda: Pulmonata) co-exposed to the synergist piperonyl butoxide. **Science of the Total Environment**, v. 543, p. 37–43, 2016.

HERNÁNDEZ, Á. R. et al. Consumption of organic meat does not diminish the carcinogenic potential associated with the intake of persistent organic pollutants (POPs). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 5, p. 4261–4273, 2015.

HERRERO-LATORRE, C. et al. Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 892, p. 10–26, 2015.

HICKS, T. M. et al. Changes in hydrogen bonding in protein plasticized with triethylene glycol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 26, p. 1–9, 2015.

HIRASE, K.; MOLIN, W. T. Effect of flurazole and other safeners for chloroacetanilide herbicides on cysteine synthase in sorghum shoots. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 71, n. 2, p. 116–123, 2001.

HUDECOVA, A. M. et al. A human exposure based mixture of persistent organic pollutants affects the stress response in female mice and their offspring. **Chemosphere**, v. 197, p. 585–593, 2018.

IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis). Disponível em: www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos. Acesso em 13 de março de 2018.

ISMAIL, N. A. H.; WEE, S. Y.; ARIS, A. Z. Multi-class of endocrine disrupting compounds in aquaculture ecosystems and health impacts in exposed biota. **Chemosphere**, v. 188, p. 375–388, 2017.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida : Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13–25, 2010.

JI, Y. et al. New insights into atrazine degradation by cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation: Kinetics, reaction products and transformation mechanisms. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 491–500, 2015.

JIN, C. et al. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 4080–4106, 2011.

JIN, Y. et al. Effects of environmental pollutants on gut microbiota. **Environmental Pollution**, v. 222, p. 1–9, 2017.

JÓUL, P.; VAHER, M.; KUHTINSKAJA, M. Evaluation of carbon aerogel-based solid-phase extraction sorbent for the analysis of sulfur mustard degradation products in environmental water samples. **Chemosphere**, v. 198, p. 460–468, 2018.

KANZARI, F. et al. Science of the Total Environment Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons , PAHs , PCBs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France. **Science of the Total Environment**, v. 478, p. 141–151, 2014.

KEARNS, J. P. et al. 2,4-D adsorption to biochars: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity and comparison with commercial activated carbon literature data. **Water Research**, v. 62, p. 29–28, 2014.

KENZHEGALIEV, A. et al. Gas chromatographic-mass spectrometric investigation of n-alkanes and carboxylic acids in bottom sediments of the northern Caspian Sea. **Geologos**, v. 24, n. 1, p. 69–78, 2018.

KHAN, M.; MAHMOOD, H. Z.; DAMALAS, C. A. Pesticide use and risk perceptions among farmers in the cotton belt of Punjab, Pakistan. **Crop Protection**, v. 67, n. 1, p. 184–190, 2015.

- KIANI, A. et al. Method development for determination of migrated phthalate acid esters from polyethylene terephthalate (PET) packaging into traditional Iranian drinking beverage (Doogh) samples: a novel approach of MSPE-GC/MS technique. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1–11, 2018.
- KLEIN, S. et al. Analysis , Occurrence , and Degradation of Microplastics in the Aqueous Environment. **Freshwater Microplastics**, v. 58, p. 51–67, 2018.
- KOELMANS, A. A. et al. Microplastic as a Vector for Chemicals in the Aquatic Environment. Critical Review and Model-Supported Re-interpretation of Empirical Studies . Microplastic as a Vector for Chemicals in the Aquatic Environment . Critical Review and Model-Supported Re- in. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 7, p. 15–26, 2016.
- KOLPIN, D. W.; MEYER, M. T. Pharmaceuticals , Hormones , and Other Organic Wastewater Contaminants in U . S . Streams , 1999 - 2000 : A National Reconnaissance. **Environ. Sci. Technol**, v. 36, n. 6, p. 1202–1211, 2002.
- KWON, D. et al. Identification of refined petroleum products in contaminated soils using an identification index for GC chromatograms. **Environ Sci Pollut Res**, v. 22, n. 16, p. 3–8, 2015.
- LAHOUEL, A. et al. Neurobehavioral deficits and brain oxidative stress induced by chronic low dose exposure of persistent organic pollutants mixture in adult female rat. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 19, p. 19030–19040, 2016.
- LEHOTAY, S. J.; MASTOVSKA, K.; LIGHTFIELD, A. R. Use of buffering and other means to improve results of problematic pesticide in a fast and easy method for residue analysis of fruits and vegetable. **Journal of AOAC International**, v. 88, n. 9, p. 615–629, 2005.
- LEROY, P. D.; SABRI, A. The semiochemically mediated interactions between bacteria and insects. **Chemoecology**, v. 21, n. 3, p. 113–122, 2011.
- LI, B. et al. Occurrence and distribution of phthalic acid esters and phenols in Hun River Watersheds. **Environmental Earth Sciences**, v. 73, n. 9, p. 5095–5106, 2015.
- LI, J.; LI, F.; LIU, Q. Chemosphere PAHs behavior in surface water and groundwater of the Yellow River estuary : Evidence from isotopes and hydrochemistry. **Chemosphere**, v. 178, p. 143–153, 2017.
- LI, X.; YIN, P.; ZHAO, L. Phthalate esters in water and surface sediments of the Pearl River Estuary: distribution, ecological, and human health risks. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 19, p. 19341–19349, 2016.
- LI, Y.; OLIVER, D. P.; KOOKANA, R. S. A critical analysis of published data to discern the role of soil and sediment properties in determining sorption of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs). **Science of the Total Environment**, v. 628–629, p. 110–120, 2018.
- LIN, M. et al. A novel Cu-Mn/Ca-Zr catalyst for the synthesis of methyl formate from syngas. **RSC Advances**, v. 5, n. 83, p. 30, 2015.
- LIU, Q. et al. Determination of phthalate esters in soil using a quick, easy, cheap, effective,

rugged, and safe method followed by GC-MS. **Journal of Separation Science**, p. 1–29, 2018.

LV, X. et al. production in *Saccharomyces cerevisiae*. **Nature Communications**, v. 7, p. 1–12, 2016.

LYALL, K. et al. Polychlorinated Biphenyl and Organochlorine Pesticide Concentrations in Maternal Mid-Pregnancy Serum Samples: Association with Autism Spectrum Disorder and Intellectual Disability. **Environmental Health Perspectives**, v. 125, n. 3, p. 474–480, 2017.

MAGLIANO, D. J. et al. Persistent organic pollutants and diabetes: A review of the epidemiological evidence. **Diabetes and Metabolism**, v. 40, n. 1, p. 1–14, 2014.

MAHYARI, M. Electrochemical sensing of thiodiglycol, the main hydrolysis product of sulfur mustard, by using an electrode composed of an ionic liquid, graphene nanosheets and silver nanoparticles. **Microchimica Acta**, v. 183, n. 8, p. 2395–2401, 2016.

MARQUES, A. et al. Evidences of DNA and chromosomal damage induced by the mancozeb-based fungicide Mancozan in fish (*Anguilla anguilla* L.). **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 133, p. 52–58, 2016.

MARTINS, C. et al. A critical and comparative appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended particulate material from a large South American subtropical estuary. v. 214, 2016.

MEDEIROS, C. R. et al. Tropical estuarine macrobenthic communities are structured by turnover rather than nestedness. **Plos One**, v. 11, n. 9, p. 1–14, 2016.

MENG, X. Z. et al. Flow of sewage sludge-borne phthalate esters (PAEs) from human release to human intake: Implication for risk assessment of sludge applied to soil. **Science of the Total Environment**, v. 476–477, p. 242–249, 2014.

MIJANGOS, L. et al. Simultaneous determination of 41 multiclass organic pollutants in environmental waters by means of polyethersulfone microextraction followed by liquid chromatography – tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 410, n. 2, p. 615–632., 2017.

MIOSSEC, C.; LANCELEUR, L.; MONPERRUS, M. Adaptation and validation of QuEChERS method for the simultaneous analysis of priority and emerging pollutants in sediments by gas chromatography — mass spectrometry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 0, n. 0, p. 1–14, 2018.

MIYAKE, M. et al. Subchronic inhalation exposure to 2-ethyl-1-hexanol impairs the mouse olfactory bulb via injury and subsequent repair of the nasal olfactory epithelium. **Archives of Toxicology**, v. 90, n. 8, p. 1949–1958, 2016.

MONTUORI, P. et al. Science of the Total Environment Distribution , sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from Tiber River and estuary , Italy. **Science of the Total Environment**, 2016.

- MOURÃO, J. S.; NORDI, N. Principais critérios utilizados por pescadores artesanais na taxonomia *folk* dos peixes do estuário do Rio Mamanguape, Paraíba – Brasil. **Interciencia**, v. 27, n. 11, p. 1-7, 2002.
- MULABAGAL, V.; WILSON, C.; HAYWORTH, J. S. An UHPLC-MS / MS Quantitative Method for Trace Analysis of Potential Endocrine Disrupting Steroid Hormones in Estuarine Sediments. **Rapid Commun Mass Spectrom**, v. 31, n. 5, p. 419–429, 2017.
- MUNRO, I. C. et al. Erythritol: An interpretive summary of biochemical, metabolic, toxicological and clinical data. **Food and Chemical Toxicology**, v. 36, n. 12, p. 1139–1174, 1998.
- NEIRA, C. et al. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of San Diego Bay marinas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 1, p. 466–479, 2016.
- NET, S. et al. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological state of phthalates in different environmental matrices. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 7, p. 4019–4035, 2015a.
- NET, S. et al. Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sludge, sediment and soil): A review. **Science of the Total Environment**, v. 515–516, p. 162–180, 2015.
- NET, S. et al. Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sludge, sediment and soil): A review. **Science of the Total Environment**, v. 515–516, p. 162–180, 2015b.
- NÓBREGA-SILVA, C. et al. Is polychaete family-level sufficient to assess impact on tropical estuarine gradients? **Acta Oecologica**, v. 77, p. 50–58, 2016.
- NOVAIS, A. S. et al. Novo sorvente de hidrofobicidade reduzida para extração em fase sólida: preparação e caracterização. **Quimica Nova**, v. 38, n. 2, p. 274–279, 2015.
- O'DONNELL, S. et al. Erythritol ingestion impairs adult reproduction and causes larval mortality in *Drosophila melanogaster* fruit flies (Diptera: Drosophilidae). **Journal of Applied Entomology**, v. 142, n. 1–2, p. 37–42, 2018.
- PALUDO, D.; KLONOWSKI, V. S. Barra de Mamanguape - PB: Estudo do impacto do uso de madeira de manguezal pela população extrativista e da possibilidade de reflorestamento e manejo dos recursos madeireiros. p. 54, 1999.
- PAPADOPOULOU, E. et al. Maternal diet, prenatal exposure to dioxins and other persistent organic pollutants and anogenital distance in children. **Science of the Total Environment**, v. 461–462, p. 222–229, 2013.
- PHILLIPS, P. J. et al. Regional variability in bed-sediment concentrations of wastewater compounds, hormones and PAHs for portions of coastal New York and New Jersey impacted by hurricane Sandy. **MPB**, 2016.
- POOLE, C. F. New trends in solid-phase extraction. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 362–373, 2003.

PRESTES, O. D.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS: possibilidades e tendências no preparo de amostras para determinação multiresíduo de pesticidas em alimentos. *Scientia Chromatographia*, v. 4, n.1, p. 51-64.

PRIETO, A. et al. Development of a stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry method for the simultaneous determination of several persistent organic pollutants in water samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1174, n. 1–2, p. 40–49, 2007.

QUAGLIANO, J. et al. Precursors of Nerve Chemical Warfare Agents with Industrial Relevance: Characteristics and Significance for Chemical Security. *ChemistrySelect*, v. 3, n. 10, p. 2703–2715, 2018.

RAJASHEKAR, Y. Toxicity of coumarin to stored products beetles. *Journal of Stored Products Research*, v. 69, p. 172–174, 2016.

RAMZI, A. et al. Dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of Cochin estuary, India. *Marine Pollution Bulletin*, n. December 2013, p. 1–7, 2016.

RATTANAVARAHHA, W. et al. Assessing the impact of anthropogenic pollution on isoprene-derived secondary organic aerosol formation in PM_{2.5} collected from the Birmingham, Alabama, ground site during the 2013 Southern Oxidant and Aerosol Study. *Atmos. Chem. Phys*, v. 16, n. 3, p. 4897–4914, 2016.

REBELO, R. M.; CALDAS, E. D. Environmental Risk Assessment of Aquatic Systems Affected By Pesticide Use. *Química Nova*, v. 37, n. 7, p. 1199–1208, 2014.

Removal by Reverse Osmosis Using Taguchi Design. *Water Environment Research*, v. 89, n. 5, p. 440–450, 2017.

REN, X. et al. Sorption, transport and biodegradation – An insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil. *Science of the Total Environment*, v. 610–611, p. 1154–1163, 2018.

REN, Y. L.; DESMARCHELIER, J. M. Natural occurrence of carbonyl sulfide and ethyl formate in grains. v. 40, p. 639–649, 2001.

REQUEJO, R.; TENA, M. Influence of glutathione chemical effectors in the response of maize to arsenic exposure. *Journal of Plant Physiology*, v. 169, n. 7, p. 649–656, 2012.

RIMAYI, C. et al. Contaminants of emerging concern in the Hartbeespoort Dam catchment and the uMgeni River estuary 2016 pollution incident, South Africa. *Science of the Total Environment*, v. 627, p. 1008–1017, 2018.

ROBLES-MOLINA, J. et al. Comparative Evaluation of Liquid-Liquid Extraction, Solid-Phase Extraction and Solid-Phase Microextraction for the Gas Chromatography-Mass Spectrometry Determination of Multi-Class Priority Organic Contaminants in Wastewater. *Talanta*, v. 117, n. 15, p. 82–91, 2013.

ROCHA, M. S. P. et al. Use of fishing resources by women in the Mamanguape river estuary, Paraíba state, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 84, n. 4, p. 1189–1199,

2012.

RUDOLPH, I. et al. Persistent organic pollutants and porphyrins biomarkers in penguin faeces from Kopaitic Island and Antarctic Peninsula. **Science of the Total Environment**, v. 573, p. 1390–1396, 2016.

RUDOLPH, I. et al. Persistent organic pollutants and porphyrins biomarkers in penguin faeces from Kopaitic Island and Antarctic Peninsula. **Science of the Total Environment**, v. 573, p. 1390–1396, 2016.

RUNKLE, J. et al. A systematic review of Mancozeb as a reproductive and developmental hazard. **Environment International**, v. 99, p. 29–42, 2017.

RUZZIN, J. et al. Persistent organic pollutant exposure leads to insulin resistance syndrome. **Environmental Health Perspectives**, v. 118, n. 4, p. 465–471, 2010.

SAMAL, S.; SAHOO, S.; MISHRA, C. S. K. Morpho-histological and enzymatic alterations in earthworms *Drawida willsi* and *Lampito mauritii* exposed to urea, phosphogypsum and paper mill sludge. **Chemistry and Ecology**, v. 33, n. 8, p. 762–776, 2017.

SAMPSON, B. J. et al. Ingestible insecticides for spotted wing *Drosophila* control: a polyol, Erythritol, and an insect growth regulator, Lufenuron. **Journal of Applied Entomology**, v. 141, n. 1–2, p. 8–18, 2017.

SCHECTER, A. et al. Phthalate concentrations and dietary exposure from food purchased in New York state. **Environmental Health Perspectives**, v. 121, n. 4, p. 473–479, 2013.

SCHENONE, A. V. et al. Modeling and optimization of photo-Fenton degradation of 2,4-D using ferrioxalate complex and response surface methodology (RSM). **Journal of Environmental Management**, v. 155, p. 177–183, 2015.

SCHETTLER, T. et al. Human exposure to phthalates via consumer products. **International Journal of Andrology**, v. 29, n. 1, p. 134–139, 2006.

SCHUMACHER, M. et al. An improved method for measuring metaldehyde in surface water using liquid chromatography tandem mass spectrometry. **MethodsX**, v. 3, p. 188–194, 2016.

SELVARAJ, K. K. et al. Phthalate esters in water and sediments of the Kaveri River, India: environmental levels and ecotoxicological evaluations. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 37, n. 1, p. 83–96, 2014.

SEMITSOGLOU-TSIAPOU, S. et al. Low pressure UV/H₂O₂ treatment for the degradation of the pesticides metaldehyde, clopyralid and mecoprop - Kinetics and reaction product formation. **Water Research**, v. 91, p. 285–294, 2016.

SHAMSIPUR, M.; YAZDANFAR, N.; GHAMBARIAN, M. Combination of solid-phase extraction with dispersive liquid-liquid microextraction followed by GC-MS for determination of pesticide residues from water, milk, honey and fruit juice. **Food Chemistry**, v. 204, p. 289–297, 2016.

SHARMA, B. M. et al. Environment and human exposure to persistent organic pollutants (POPs) in India: A systematic review of recent and historical data. **Environment International**, v. 66, p. 48–64, 2014.

SHEN, X. et al. Trace analysis of 61 natural and synthetic progestins in river water and sewage effluents by ultra-high performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry. **Water Research**, v. 133, p. 142–152, 2018.

SHI, K. et al. Dissipative particle dynamics study of the water / benzene / caprolactam system in the absence or presence of non-ionic surfactants. **Chemical Engineering Science**, v. 122, p. 185–196, 2015.

SHI, K. et al. Dissipative particle dynamics study of the water / benzene / caprolactam system in the absence or presence of non-ionic surfactants. **Chemical Engineering Science**, v. 122, p. 185–196, 2015.

SUN, C. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment from a river basin : sediment – water partitioning , source identification and environmental health risk assessment. **Environmental Geochemistry and Health**, 2016.

SUN, X. et al. Ultrasound-assisted extraction and solid-phase extraction as a cleanup procedure for organochlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls determination in aquatic samples by gas chromatography with electron capture detection. **Journal of Separation Science**, p. 1–17, 2014.

SUN, X. et al. Validation of a QuEChERS-Based Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) Method for Analysis of Phthalate Esters in Grain Sorghum. **Journal of Food Science**, v. 83, n. 4, p. 892–901, 2018.

SUNILKUMAR, M. et al. Low density polyethylene-chitosan composites: A study based on biodegradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 204–205, p. 114–124, 2012.

SURGAN, M. et al. Pesticide Risk Indicators : Unidentified Inert Ingredients Compromise Their Integrity and Utility. **Environ Manage.**, v. 45, n. 4, p. 834–841, 2010.

SVORONOS, P. D. N.; BRUNO, T. J. Carbonyl Sulfide : A Review of Its Chemistry and Properties Pertaining to Carbonyl Sulfide COS in Plants. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, n. 22, p. 5321–5336, 2002.

TANG, S. B. et al. Effect of erythritol formulation on the mortality, fecundity and physiological excretion in *Drosophila suzukii*. **Journal of Insect Physiology**, v. 101, p. 178–184, 2017.

THOMPSON, L. A. et al. Organochlorine pesticide contamination of foods in Africa: Incidence and public health significance Lesa. **The Journal of Veterinary Medical Science**, v. 79, n. 4, p. 751–764, 2017.

USEPA. Priority Pollutant List. **Effluent Guidelines**, p. 2, 2014.

VAN DER LINDEN, P. et al. Functional changes in polychaete and mollusc communities in two tropical estuaries. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 187, p. 62–73, 2017.

VARJANI, S. J. Bioresource Technology Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. **Bioresource Technology**, v. 223, p. 277–286, 2017.

- VÉKEY, K. Mass spectrometry and mass-selective detection in chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 921, p. 227–236, 2001.
- VENDEL, A. L. et al. Widespread microplastic ingestion by fish assemblages in tropical estuaries subjected to anthropogenic pressures. *Marine Pollution Bulletin*, v. 117, n. 1–2, p. 448–455, 2017.
- VENTRICE, P. et al. Phthalates: European regulation, chemistry, pharmacokinetic and related toxicity. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 36, n. 1, p. 88–96, 2013.
- VENUGOPAL, N. V. S.; SAINADH, N. V. S. Novel Polymeric Nanoformulation of Mancozeb – An Eco-Friendly Nanomaterial. *International Journal of Nanoscience*, v. 15, n. 4, p. 1650016, 2016.
- WANG, M. et al. Distributions and sources of petroleum , aliphatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from Bohai Bay and its adjacent river , China. *MARINE POLLUTION BULLETIN*, v. 90, n. 1–2, 2014.
- WANG, X. et al. A review of current knowledge and future prospects regarding persistent organic pollutants over the Tibetan Plateau. *Science of the Total Environment*, v. 573, p. 139–154, 2016.
- WIERUCKA, M.; BIZIUK, M. Application of magnetic nanoparticles for magnetic solid-phase extraction in preparing biological, environmental and food samples. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 59, p. 50–58, 2014.
- XIE, Z. et al. Occurrence and air-sea exchange of phthalates in the arctic. *Environmental Science and Technology*, v. 41, n. 13, p. 4555–4560, 2007.
- YAO, S. et al. Mechanism of Decane Decomposition in a Pulsed Dielectric Barrier Discharge Reactor. *IEEE Transactions on Plasma Science*, v. 44, n. 11, p. 1–7, 2016.
- YAO, Z. et al. Enhanced isoprene production by reconstruction of metabolic balance between strengthened precursor supply and improved isoprene synthase in *Saccharomyces cerevisiae*. Enhanced isoprene production by reconstruction of metabolic balance between strengthened p. *ACS Synth. Biol*, v. 9, n. 7, p. 2308–2316, 2018.
- ZHAO, Y. et al. Fast determination of 24 steroid hormones in river water using magnetic dispersive solid phase extraction followed by liquid chromatography – tandem mass spectrometry. *Environ Sci Pollut Res*, v. 23, n. 2, p. 29–39, 2015.
- ZHENG, B. et al. Chemosphere Distribution and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water , suspended particulate matter and sediment from Daliao River estuary and the adjacent area , China. *Chemosphere*, v. 149, p. 91–100, 2016.

