

# Identificação de poluentes orgânicos em água, sedimento e nível trófico secundário em estuário tropical



## Identification of organic pollutants in water, sediment and secondary trophic level in tropical estuary




- **Data de entrada:**  
01/03/2020
- **Data de aprovação:**  
01/12/2020

Eliane de Andrade Araújo Pereira<sup>1\*</sup> | Jéssika Lorena Bandeira Cruz da Silva<sup>1</sup> | Josivandro do Nascimento Silva<sup>1</sup> | Joseline Molozzi<sup>1</sup> | Wilton Silva Lopes<sup>1</sup>

DOI: <https://doi.org/10.36659/dae.2022.032>

### ORCID ID

Pereira EAA  <https://orcid.org/0000-0003-2669-9270>  
Silva JLBC  <https://orcid.org/0000-0002-6214-7521>

Silva JN  <https://orcid.org/0000-0002-2680-1928>  
Molozzi J  <https://orcid.org/0000-0002-8256-5739>  
Lopes WS  <https://orcid.org/0000-0002-0151-7664>

### Resumo

Poluentes orgânicos foram identificados em diferentes matrizes ambientais: água, sedimento e organismos de nível trófico secundário. A identificação ocorreu em nove sites ao longo de três zonas, durante os meses de dezembro de 2017 e junho de 2018 em dois períodos amostrais, respectivamente estiagem e chuvoso. A área de estudo foi o Estuário do Rio Mamanguape, localizado no bioma Floresta Atlântica no estado da Paraíba-Brasil, a qual faz parte de uma Área de Preservação Permanente. Foram identificados 62 poluentes nas matrizes ambientais durante os dois períodos amostrais. As substâncias identificadas são utilizadas para diversos fins, como: Agentes de produtos industriais 53%, Fármacos 24%, Agrotóxicos 16% e Produtos de cuidado pessoal 6%. Durante os dois períodos houve diferença significativa da ocorrência dos poluentes orgânicos, com  $< 0,05$  para a água e o sedimento, sendo o período de estiagem o com maior diversidade de poluentes. No entanto, o mesmo comportamento não foi encontrado para os organismos de nível trófico secundário.

**Palavras-chave:** Nível trófico. Poluentes emergentes. Cromatografia gasosa. Sedimento. Água.

### Abstract

Organics pollutants were identified in different patterns: water, sediments and toxic organisms from secondary trophic level. The identification happened during two sample periods, rainy and drought respectively, from December 2017 to June of 2018, in nine lands over three zone during those months. The studied area was the estuary from the Mamanguape river, which is part of a preserved area in the Atlantic Forest, a biome in the state of Paraíba-Brazil. During two sample periods, 62 pollutants were identified in those environmental matrix. The identified substances are used to different purposes, like: industrial product agents at about 53%, some 24% drugs, pesticides 16% and personal hygiene 6%. There were some significant differences during those two periods of time, the organic pollutants occurrence with  $a < 0,05$  for the water and sediment; the study identified that drought time presented the highest level of pollutants. However, the same behaviour wasn't found for the trophic secondary level from the organisms.

**Keywords:** Trophic level. Emerging pollutants. Gas chromatography. Sediment. water.

<sup>1</sup> Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) - Campina Grande - Paraíba - Brasil.

\* **Autora correspondente:** [eliane.ea@hotmail.com](mailto:eliane.ea@hotmail.com).

## 1 INTRODUÇÃO

Os poluentes orgânicos, também classificados como poluentes emergentes, consistem em um grupo de substâncias produzidas por meio de ações antrópicas. Esses poluentes são substâncias que geralmente não estão incluídas em programas regulares de monitoramento ambiental. No entanto, eles são causadores de efeitos adversos nos ecossistemas, quando bioacumulados em animais, causando toxicidade e podendo agir como desreguladores do sistema endócrino (LÓPEZ-DOVAL et al., 2016). Essas substâncias estão cada vez mais presentes no meio ambiente, sendo amplamente encontradas em diversos corpos aquáticos a exemplo dos estuários (HERMABESSIERE et al., 2017; ABBASSY, 2018). Esses ecossistemas agem como verdadeiros sumidouros, pois podem receber várias fontes de contaminação, sendo o destino final de muitas substâncias de origem antropogênica.

Essas substâncias incluem fármacos, esteroides, produtos de cuidado pessoal, antissépticos, retardantes de chama, aditivos, agentes industriais, surfactantes e agrotóxicos (VERLICCHI et al., 2010; LAHCEN E AMINE, 2018; LODEIRO et al., 2018; GRIFFERO et al., 2019). Muitas dessas substâncias, quando são dispostas no meio ambiente, podem ser biotransformadas, transformando-se em metabolitos mais tóxicos do que as substâncias originais (GIACOMAZZI E COCHET, 2004; MANZANOS, 2015).

Esses poluentes podem ser lançados nos corpos aquáticos por várias fontes de poluição, podendo ser pontuais ou difusas, e isso dificulta a identificação exata de qual dessas fontes é responsável pela contaminação de um corpo hídrico. Quando em contato com a biota aquática, esses poluentes podem causar efeitos adversos à medida que são assimilados pelos organismos, seja por via alimentar ou por contato direto com a água. Nos últimos anos, elas têm sido encontradas em diferentes matrizes ambientais, a exemplo da água (ZHANG et al., 2018), sedimento (YANG et

al., 2012), bivalves (SANTANA et al., 2018), peixes (RIZZO et al., 2017); e crustáceos (DSIKOWITZKY et al., 2015) em várias localidades do mundo.

Geralmente, essas substâncias são identificadas a partir de estudos de monitoramento ambiental. Entretanto, alguns lugares do mundo, como os estuários localizados na América do Sul (BARLETTA et al., 2019) e na África (RIMAYI et al., 2018), apresentam escassas informações sobre a presença de poluentes emergentes, sendo até inexistentes para algumas regiões. O presente trabalho foi desenvolvido em um estuário tropical, o estuário do Rio Mamanguape, localizado no Brasil, o qual faz parte de uma área de Proteção Ambiental (APA). A APA foi criada com o intuito de proteger os habitats naturais de preservação de espécies endêmicas e ameaçadas de extinção, assim como o peixe-boi (*Trichechus manatus*). Essa espécie encontra-se extinta em várias localidades, sendo a má qualidade das águas onde os animais habitavam a principal causadora de sua extinção.

De acordo com a Agência Nacional das Águas (2001), o estuário do rio Mamanguape faz parte de uma bacia hidrográfica, a bacia do Rio Mamanguape, abrangendo 42 municípios. O estuário estudado apresenta uma diversificação de atividades desenvolvidas pela população local, como atividades extrativistas que utilizam a pesca de peixes, bivalves e crustáceos como fonte de alimento e renda para população local, além de ser utilizado como ambiente de lazer para muitos turistas. A principal atividade agrícola nas terras da APA e entorno é o plantio de cana-de-açúcar, ocupando 27% da área total do município de Mamanguape.

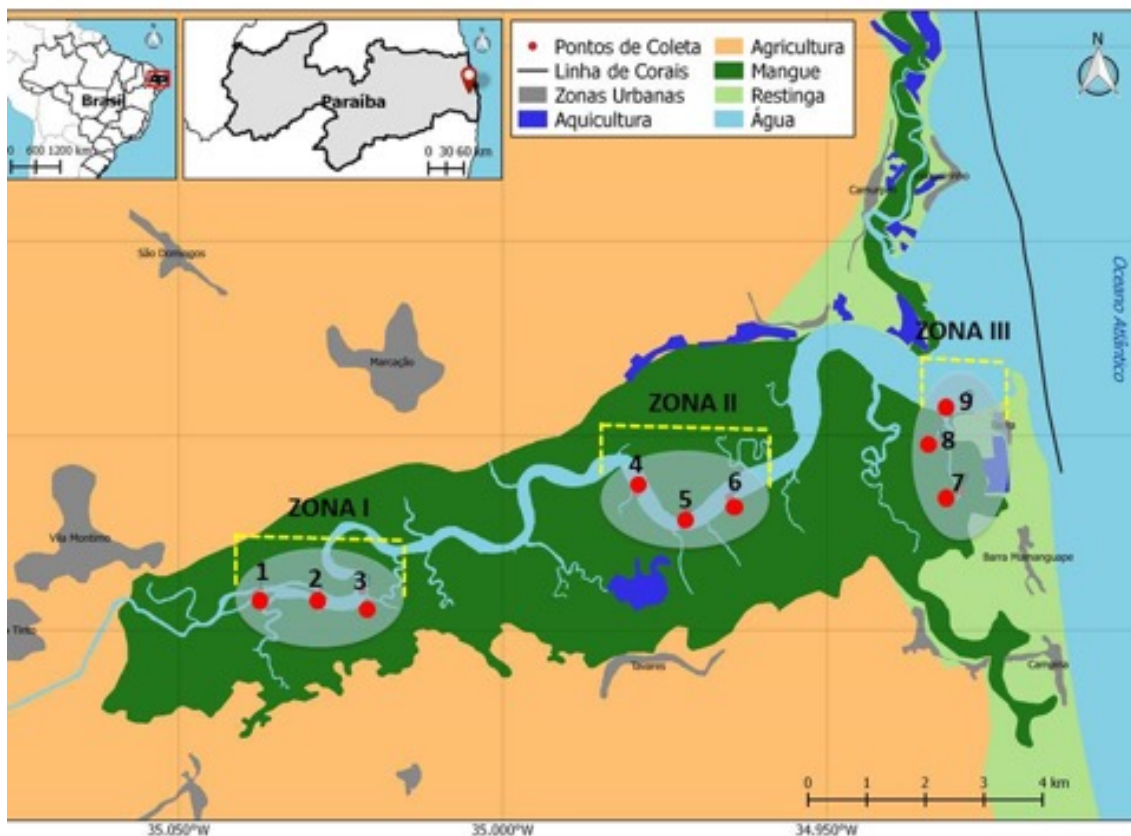
Em razão de não existirem informações, na literatura, sobre a contaminação por poluentes emergentes no estuário do Rio Mamanguape, o presente estudo teve como objetivo a identificação dos poluentes orgânicos presentes em diferentes matrizes ambientais (água, sedimento e organismos do nível trófico secundário).

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Área de estudo

O estudo foi realizado no estuário do rio Mamanguape, localizado na costa do estado da Paraíba, Brasil, no bioma Floresta atlântica sob coordenadas 6°43'02" S e 35°67' 46" W (Fig. 1), em dois períodos sazonais, estiagem com a média de 10,9 mm, no período de estiagem e para o período chuvoso com a média de 73, 8 mm de precipitação (AESA 2018). O período de estiagem compreendeu o mês de dezembro de 2017, e o chuvoso, o mês de junho de 2018. Essa região estuarina compreende uma área de 690 ha, a qual está cercada por vegetação do tipo mangue em todo o entorno do canal principal (FALKENBERG et al., 2019). Nela está inserida a maior área de

mangue do estado da Paraíba. No entanto, a sua vegetação vem sendo retirada ao longo dos anos para o cultivo de monoculturas, a exemplo da cana-de-açúcar, que abrange 24% da área do município de Mamanguape. O rio Mamanguape nasce em Lagoa Salgada, que consiste em uma lagoa temporária, situada a mais de 500 metros de altitude, no Planalto da Borborema, na divisa dos Municípios de Pocinhos, Areial e Montadas. O Rio desce a Serra da Borborema até chegar a Alagoa Grande. A montante, o rio é temporário, mesmo recebendo águas de alguns riachos perenes dessa região, tornando-se perene apenas em seu médio curso. No fim de seu curso, o Mamanguape deságua numa foz do tipo funil entre os municípios de Rio Tinto e Marcação.



**Figura 1** - Localização geográfica da área de estudo, estuário do Rio Mamanguape, Paraíba/Brasil com locais de amostragem caracterizados em zonas. A zona I corresponde aos Sites 1, 2 e 3; a Zona II aos sites 4, 5 e 6 e a Zona III aos sites 7, 8 e 9.

## 2.2 Coleta e preparação das amostras para análise de poluentes orgânicos

As coletas das amostras de água foram realizadas ao longo de três zonas em nove sites da montante (rio) até a jusante (mar) do estuário. Em cada site foram recolhidas amostras de um litro de água em duplicada tanto para o período de estiagem como para o período chuvoso. Em cada área, a água para identificação dos poluentes orgânicos foi coletada de acordo com "Standart Methods for the Examination of Water and Wasterwater" (APHA, 2012). As coletas foram realizadas em garrafas tipo âmbar, previamente identificadas e limpas em soluções de metanol, seguida com enxágue com água destilada e posteriormente com água ultrapura. As amostras foram coletadas contra a corrente a 30 cm de profundidade. Para o momento das análises, as amostras foram filtradas a vácuo em membrana de 0,45 µm e submetidas ao processo de extração em fase sólida (Solid Phase Extraction, SPE).

As coletas das amostras de sedimento foram realizadas em dois períodos amostrais (estiagem e chuvoso). Elas ocorreram em nove sites distribuídos em três zonas, na zona I (sites 1,2,3), zona II (sites 4,5,6) e zona III (sites 7,8,9) (Fig. 1) próximo às margens do estuário de 0-10 cm de profundidade utilizando um coletor simplificado (Core). Em cada ponto, foram coletadas cinco amostras simples, compondo 1 kg de amostra composta. Em laboratório, as amostras eram colocadas para secar em temperatura ambiente. Depois disso, das amostras secas foram retiradas duas partes compondo 100 g, das quais seguirão para maceração. Por fim, foram retirados 15g de cada amostra, os quais foram submetidos a extração dos analitos. As coletas e condicionamentos de sedimento foram realizadas de acordo com US EPA (2001).

As espécies escolhidas para a amostragem em nível trófico secundário foram: *Anomalocardia*

*flexuosa*, *Crassostrearhizophorae*, *Litopenaeus schmittii* *Mugil curema*; esses organismos, na cadeia alimentar, fazem parte do nível trófico secundário. Os organismos foram adquiridos por meio dos pescadores locais, no mesmo dia das coletas de água e sedimento. Foram utilizados 3000 unidades de *A. flexuosa*, 100 unidades de *C. rhizophorae*, 1 kg de *L. schmittii* e 4 unidades de *M. curema* para o período de estiagem, e os mesmos procedimentos foram realizados para o período chuvoso. No campo, todas as amostras foram armazenadas em caixas térmicas a 4°C, e no laboratório foram submetidas a -20°C de refrigeração.

## 2.3 Técnica pré-cromatográfica para água, sedimento e nível trófico secundário

A técnica pré-cromatográfica utilizada para extração dos analitos de interesse foi a Extração em Fase sólida, também conhecida como SPE. Na extração das amostras de água foi utilizada uma Bomba de vácuo modelo SA55JXHTP-4698 CAT, um "Vacuum Manifold" para a extração dos analitos por meio de cartuchos SPE (C<sub>18</sub>) da marca VertiPak™ de 500 mg/6mL, tamanho de partícula de 50 µm e tamanho de poro de 60 Å. Os cartuchos previamente, foram acondicionados com a passagem de 10 ml de metanol grau HPLC, seguido de passagem de 10 ml de Água deionizada e purificada por sistema Milli-Q. Esse condicionamento foi realizado com vazão de 5ml/min. Após condicionamento dos cartuchos, ocorreu a passagem das amostras de água com uma vazão de 2m/min. Ao término da passagem das amostras, os cartuchos foram armazenados a -20°C até o momento da eluição dos analitos. Após a eluição, o extrato foi recolhido em vidros âmbar de 10 ml, e posteriormente analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa CG/EM.

O processo para extração dos analitos foi baseado no método QuEChERS (ANASTASSIADES et al. 2003) e (LEHOTAY et al, 2007). Os reagentes utilizados foram adquiridos da Agilent (Part Number 5982-5122). O extrato foi submetido à agitação em vórtex seguido de centrifugação a 2777,3 g. Ao final desse processo foi retirado 1 ml do sobrenadante e colocado em tubos de Vail para ser analisado por CG/EM.

## 2.4 Procedimento analítico

Para cada conjunto de amostras foi realizado um branco com as mesmas condições de todos os processos analíticos em condições idênticas para todas as amostras. As análises se sucederam em triplicatas para a identificação dos poluentes orgânicos e foram identificadas por meio de Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (CG/EM). As análises foram realizadas em um Cromatógrafo Gasoso (GC) (Thermo Scientific, TRACE 1300) acoplado a um Espectrômetro de Massas (MS) com analisador quadrupolos (Thermo Scientific IS-Q-QD). A separação cromatográfica foi realizada com a coluna HP-5MS de sílica fundida, (30 m×0,25 mm×0,25 µm) da Varian Technologies (EZ-Guard columns). A temperatura da coluna foi programada em um tempo de retenção de 45 min, usando rampas de 65°C com um 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 gás de arraste utilizado foi o gás Hélio, com 99,99997% de pureza, com um fluxo constante de 1 ml·min<sup>-1</sup>. 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 volume injetado de amostra foi de 1 µl no modo *splitless*. A detecção foi realizada por um detector seletivo de massas equipado com uma fonte de impacto de elétrons a 70 V. 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. Os espectros de massa foram comparados com os compostos de referência da biblioteca NIST, a similaridade adotada para a seleção dos poluentes foi a partir de 50%.

## 3 RESULTADOS

### 3.1 Poluentes orgânicos identificados em água, sedimento e nível trófico secundário

Nas matrizes ambientais estudadas (água, sedimento e nível trófico secundário) foram encontrados 62 tipos de substâncias. Por meio das análises realizadas, foram identificados uma diversidade de poluentes orgânicos nas matrizes ambientais estudadas. Esses poluentes foram separados em grupos de acordo com as suas respectivas formas de uso. Para tanto, eles foram classificados em produtos de agentes industriais (APIs), fármacos, agrotóxicos e produtos para uso pessoal (PCP). Desta forma, 53,23% corresponderam aos APIs, 24,19% aos fármacos, 16,13% aos agrotóxicos e 6,45% aos PCP (Fig. 2).



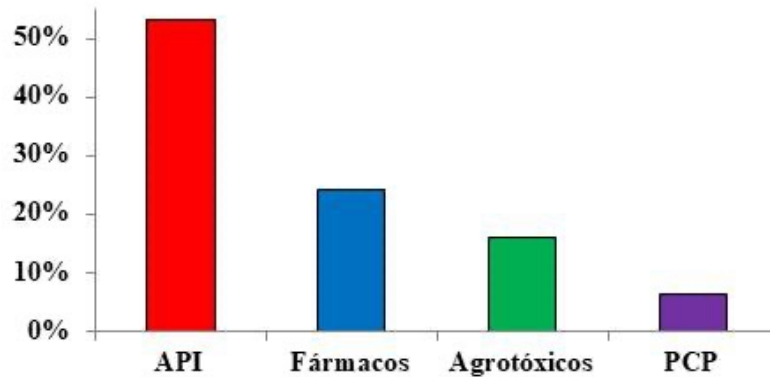


Figura 2 - Classificação dos poluentes orgânicos de acordo a sua aplicação

### 3.2 Distribuição dos poluentes orgânicos em água, sedimento e nível trófico secundário.

Para todas as matrizes estudadas, o grupo de API obteve os maiores valores percentuais, tendo a espécie *A. flexuosa* como a de maior número desses poluentes com 16,13% no período de estiagem e 20,97% no período chuvoso (Fig. 3). Os fármacos formaram o segundo grupo com maiores percentuais nas matrizes de estudo, tendo também a espécie *A. flexuosa* como destaque,

com 14,51% no período de estiagem. Os agrotóxicos foram o terceiro grupo com maior representatividade, tendo o maior percentual para a espécie *C. rhizophorae* com 6,45%, no período de estiagem. O PCP foi último grupo de poluentes identificados; surgindo com menor representatividade entre as matrizes estudadas, o *M. curema* foi a espécie que apresentou um maior número de PCPs, com 3,2% tanto para o período de estiagem como para o chuvoso.

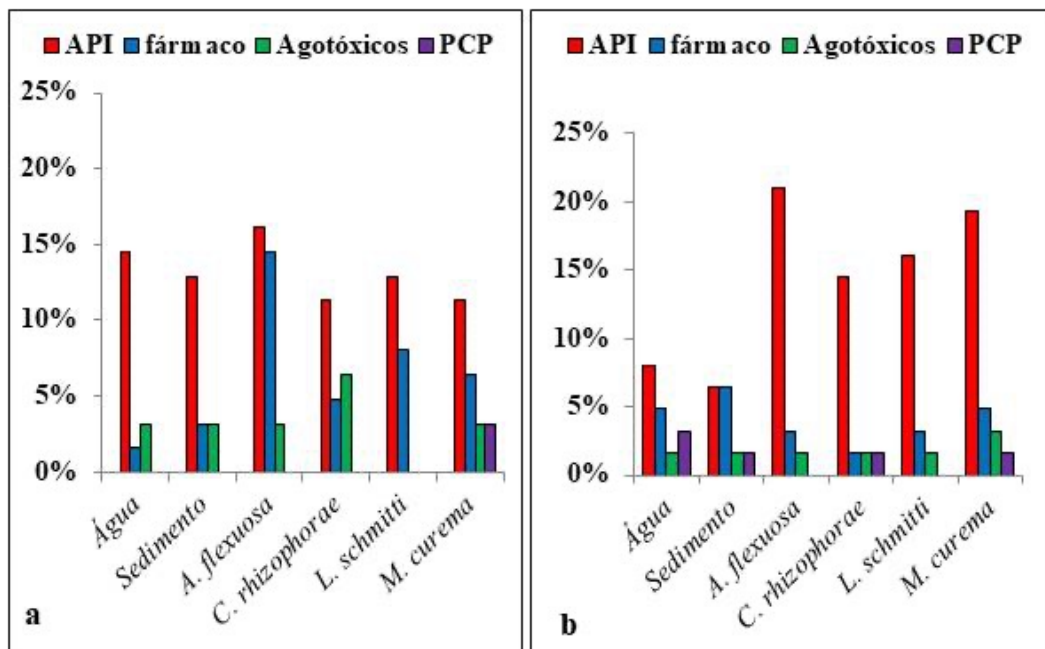


Figura 3 - Distribuição dos Poluentes orgânicos identificados em diferentes matrizes ambientais (água, sedimento e nível trófico secundário) de acordo com as suas formas de uso durante o período de estiagem a e chuvoso b.

A matriz ambiental com maior representatividade em número de poluentes acumulados no período de estiagem correspondeu a *A. flexuosa* > *M. curema* > sedimento > *L. schmitti* > *C. rhizophorae* > água. Enquanto no período chuvoso obteve-se *M. curema* > *A. flexuosa* > *C. rhizophorae* > *L. schmitti* > água > sedimento. Aplicando o teste t, foi possível observar que houve diferença significativa para a água e o sedimento com  $\alpha < 0,5$  para os dois períodos amostrais (estiagem e chuvoso). No entanto, não houve diferença sig-

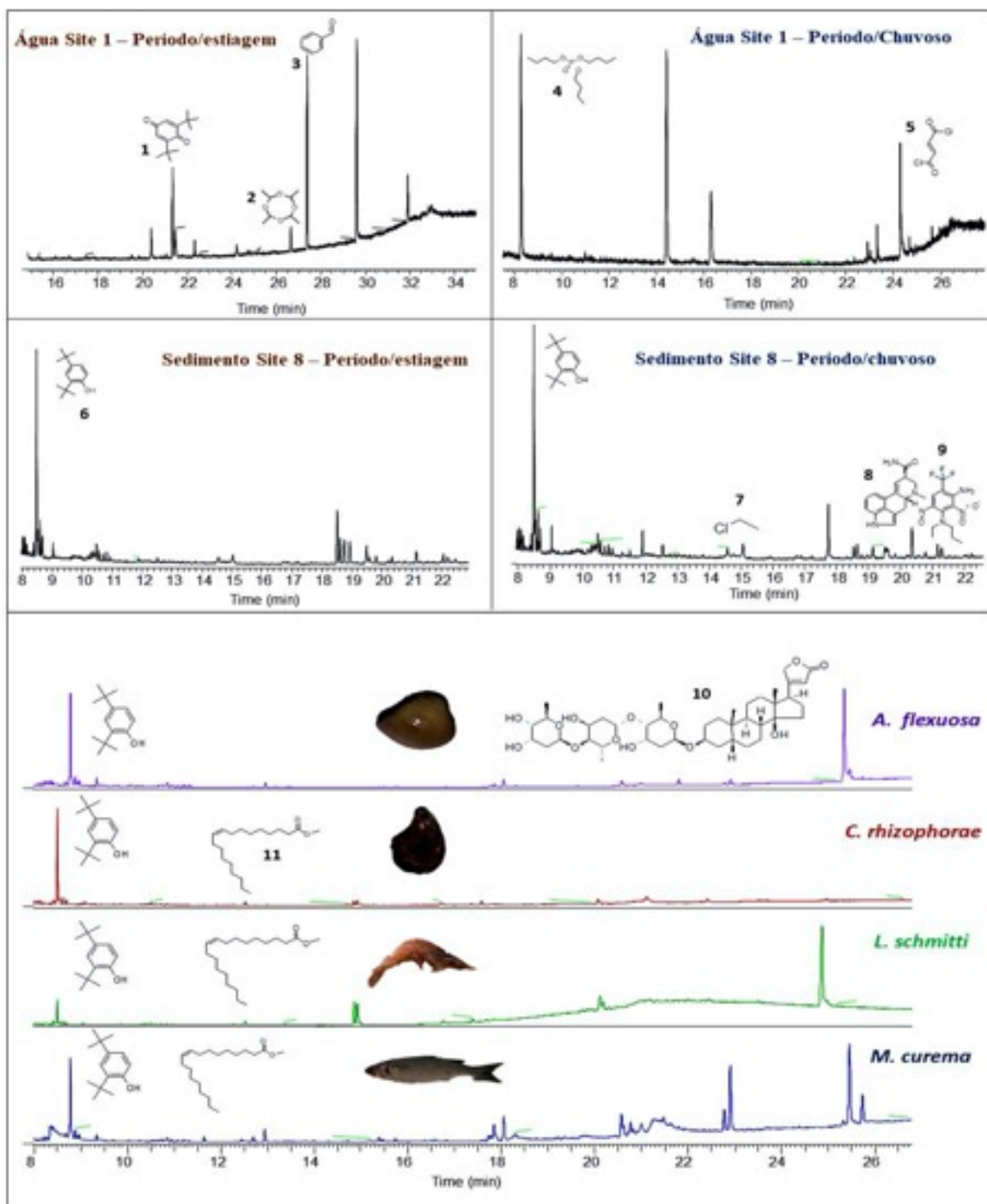
nificativa para os organismos de cadeia trófica secundária (Fig. 3).

A matriz ambiental com maior número de poluentes em comum foi o nível trófico secundário, sendo o *A. flexuosa* e o *M. curema* os organismos com um maior número de poluentes (Tabela 1). Para os grupos dos poluentes classificados como APIs, Fármacos e Agrotóxicos, foi possível observar alguns representantes em todas as matrizes ambientais, como está exposto nos Cromatogramas da Fig. 4.

**Tabela 1** - Poluentes orgânicos identificados nas matrizes ambientais: água, sedimento e nível trófico secundário. No estuário do Rio Mamanguape, PB/Brasil.

Poluentes	Água		Sedimento		<i>A. flexuosa</i>		<i>C. rhizophorae</i>		<i>L. schmitti</i>		<i>M. curema</i>	
	E	C	E	C	E	C	E	C	E	C	E	C
1 Dodecano			+		+	+	+		+		+	+
1-decanol			+		+	+			+	+		
1-tetradeceno							+	+	+		+	
2,4-di-tert-Butilfenol			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2-Etil hexanol	+	+		+		+						
2-Pentanamina, 2,4,4-trimetil-								+				+
2-Propanamina, 2-metil-					+	+						+
3-ciclohexeno-1-acetaldeído, $\alpha$ , 4-dimetil-						+		+				+
Acetato de hidrocortisona		+			+							
Acetato de prednisolona		+			+							
Ácido 9-Octadecenoico (Z) -, éster metílico					+		+	+		+	+	
Ácido decanoico, éster metílico	+	+										+
Ácido giberélico					+		+				+	
Ácido hexadecanoico, éster metílico					+	+	+		+			
Ácido hexanodioico, éster de dioctilo	+	+		+		+						
Ácido undecanoico, hidróxi-, lactona				+		+		+				+
Beclometasona					+		+					
Benzofenona					+					+		+
Bisfenol								+	+	+		
Digitoxin				+	+				+		+	+
Efedrina					+		+		+			+
Etol, 2-butoxi-			+	+		+		+		+		+
Etisterona			+								+	
Fenol								+		+		
Floxuridina									+		+	
Ftalano			+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Gamabufotalina		+			+							
Hexadecano			+		+	+	+		+		+	+
N-heptadecanol-1			+				+		+		+	+
Nitrito sec-butílico			+						+			
p-cloroanilina					+		+	+			+	+
Pregn-4-eno-3,20-diona, 11-hidroxi, (11 $\alpha$ ) -									+		+	
Tetradecano			+		+	+						
Tridecilamina						+						+

E - Período de Estiagem, C - Período Chuvoso, + Indica a presença do Poluente na matriz



**Figura 4** - (CG/EM) Cromatograma dos poluentes identificados em água, sedimento em nível trófico secundário em dois períodos (estiagem e chuvoso). 2,6-Di-terc-butil-P-benzoquinona 1; Metaldeído 2; Benzaldeído 3; Fosfato de tributila 4; Cloreto de fumaril 5; 2,4-di-terc-Butilfenol 6; Cloroetano 7; Ergolina 8; Prodiamina 9; Digitoxin 10; Ácido 9-Octadecenóico (Z) -, Éster metílico 11.



## 4 DISCUSSÃO

As análises de identificação das amostras de água, sedimento e nível trófico secundário indicam a presença de poluentes orgânicos: fenólicos e derivados de benzeno, detergentes, produtos para cuidados pessoais, benzoatos, agrotóxicos, substâncias inflamáveis e resíduos corrosivos. A matriz ambiental com maior diversidade de substâncias foi o nível trófico secundário, sendo o peixe *M. curema* a espécie com maior número de poluentes. De acordo com a sazonalidade, foi possível observar que houve diferença significativa da distribuição dos poluentes em relação aos períodos (estiagem e chuvoso); tanto para o sedimento como para a água, no período de estiagem foi encontrada maior diversidade de poluentes em relação ao período chuvoso. Entretanto, para o nível trófico secundário (organismos) não houve variação sazonal significativa na distribuição dos poluentes. Esse acontecimento pode ser explicado pelo fator de dispersão dos poluentes, os quais tendem a se acumular em maior número no período de estiagem, por conta da sua forma de carreamento, no meio ambiente (DELLAMATRICE E MONTEIRO, 2014; DRAZANA, 2017).

### 4.1 Agentes de produtos industriais (API) presentes nas matrizes ambientais

Os APIs são considerados tóxicos para os organismos aquáticos (ECHA, 2019; US National Toxicology Program, 2019, US National Library of medicine, 2019). Entretanto, além de tóxicos para os organismos aquáticos, eles atuam como compostos de desregulação do sistema endócrino (Calafat et al., 2016; Martínez et al., 2015; Webster et al., 2019). O 2,4-di-tert-Butilfenol não se dissolve na água, tendendo a se mover para os sedimentos úmidos; isso pode justificar a sua presença em todas as matrizes ambientais, exceto na água. De acordo com a US EPA (2017), essa substância tende a se acumular em peixes, como

demonstra o trabalho de Rizzo et al. (2017), que identificou a presença do 2,4-di-tert-Butilfenol em peixes que habitavam uma área de reserva na Itália. No entanto, o presente estudo indica que essa substância foi encontrada em outras espécies, a exemplo de bivalves (*A. flexuosa*, da *C. rhizophorae*) e do *L. schmitti* (Tabela 1, Fig. 4). O Ácido 9-Octadecenóico (Z) - identificado em *A. flexuosa*, da *C. rhizophorae*, *L. Schmitti* e *M. curema* (Tabela 1 e Fig. 4) também foi encontrado em peixes em trabalhos realizados por Costanza et al. (2012), quando os autores pesquisavam sobre Fator de bioacumulação de compostos produzidos pela indústria. A presença de APIs nas matrizes ambientais estudadas, a exemplo dos hidrocarbonetos, podem ser advinda da combustão incompleta de incêndios ou de destilados do petróleo (Neff et al., 2005; López et al., 2019). A maior parte da contaminação dos ambientes costeiros ocorre devido à manipulação inadequada de hidrocarbonetos de origem petrogênica (Semads, 2001). Desta forma, os poluentes do grupo APIs no estuário Mamanguape podem ter advindo tanto da queima da cana-de-açúcar como das atividades pesqueiras e turísticas que são realizadas com auxílio de barcos movidos a combustíveis fósseis, como também das vias de drenagem, que compõem o estuário.

### 4.2 Fármacos presentes nas matrizes ambientais

Dentre os fármacos encontrados, o Acetato de hidrocortisona, o Acetato de prednisolona e a Beclometazona (Tabela 1) são corticosteroides. Geralmente, esses poluentes estão presentes em águas residuais, sendo considerados contaminantes e tóxicos aos ecossistemas aquáticos (LETSINGER, 2018). Possuem ação de compostos de desregulação do sistema endócrino, de acordo com o National Cancer Institute (NIH, 2019). As substâncias identificadas possuem as mais variadas funções no organismo humano.

Dentre elas, a Azitidina, que é um antibiótico (YODA et al., 2011), a Metilamfetamina e Dextroamfetamina são fármacos que podem ser usados como analgésicos ou para atividades recreativas (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR 2019). O Digitoxin é um fármaco cardíaco (BYLDA et al., 2015) lipossolúvel (NIH, 2019), o qual foi encontrado no Sedimento em *A. flexuosa*, em *L. schmitti* e em *M. curema* (Tabela 1). A Efedrina esteve presente em todos os organismos do nível trófico secundário (Tabela 1); é um agente xenobiótico, considerado um contaminante ambiental e tóxico para crustáceos e peixes (ECHA, 2019). Essa substância foi encontrada em trabalhos realizados por Gonzalez-Alonso et al. (2017) em amostras de água ao Norte da península da Antártida. A Etisterona e o Pregn-4-eno-3,20-diona, 11-hidroxi, (11 $\alpha$ ) – possuem atividades hormonais segundo a National Library of Medicine (2019), sendo considerados tóxicos para os organismos aquáticos. De acordo com Bila e Dezotti (2003), essas substâncias são lançadas em corpos aquáticos pelo lançamento de efluentes. A Floxuridina identificada em *L. schmitti* e *M. curema* é usada como agente antineoplásico, segundo informações do National Institute of Health (2019), estando presente, principalmente, em efluentes hospitalares (Escudero-Onate et al., 2017).

### 4.3 Produtos para uso pessoal (PCP) presentes nas matrizes ambientais

O Ácido undecanóico, hidroxi-, lactona esteve presente em *A. flexuosa*, *C. rhizophorae* e *M. curema* (Tabela 1) durante o período chuvoso. Essa substância é utilizada como aromatizante na fabricação de cosméticos, com a função de proporcionar a produtos como sabonetes e perfumes uma fragrância floral, assim como o Ácido dodecanóico, 2-metil-. Entretanto, o Ácido dodecanóico, 2-metil- de acordo com o inventário da ECHA (2019), é possivelmente tóxico para o meio

ambiente aquático, além da suspeita de ser carcinogênico. Geralmente, esse tipo de substância é encontrado em águas residuárias, de acordo com Eriksson et al. (2003).

O Benzamida, N, N-dietil-4-metil- (DEET) e o Ciclo-hexeno, 1-metil-4- (1-metiletilideno) – foram identificados em *M. curema* nos dois períodos amostrais (estiagem e chuvoso); eles são ingredientes utilizados na fabricação de repelentes de insetos (ATSDR, 2011). O DEET é o repelente mais utilizado em todo o mundo, tanto o DEET como o Ciclo-hexeno, 1-metil-4- (1-metiletilideno) são considerados persistentes e prejudiciais à vida aquática, além de acumular em algumas espécies (ECHA, 2019). No entanto, o DEET apresenta baixa bioacumulação (Weeks et al., 2011), enquanto o Ciclo-hexeno, 1-metil-4- (1-metiletilideno) bioconcentra-se em peixes (ECHA, 2019).

### 4.4 Agrotóxicos presentes nas matrizes ambientais

Dentre os Agrotóxicos identificados nas matrizes ambientais deste estudo, a p-cloroanilina foi classificada como fazendo parte desse grupo por ser um metabólito de vários agrotóxicos, como o Monolinuron, o diflubenzuron e Diuron (Dantzger, 2013; Hongsawat e Vangnai, 2011). Por conta da importância toxicológica, a p-cloroanilina, com outras substâncias que contêm aminas substituídas, foi incluída pela Comunidade Europeia na lista de poluentes que devem ser monitorados em águas ambientais (COQUART E HENNION, 1993). A presença da p-cloroanilina nos organismos pode ter sido ocasionada pela biotransformação ocorrida no organismo do animal, sendo ela um produto de degradação advindo de outras substâncias. Não é comum a presença dessa substância, naturalmente, no meio ambiente, pois ela é advinda de alguns produtos sintéticos, principalmente na fabricação de pes-

ticidas a base de ureia (Kingdom e Organisation, 1998). A ureia, assim como a p-cloroanilina, pode fazer parte dos mesmos poluentes, sendo encontrados na natureza por conta da degradação desses compostos. O Metaldeído é um agrotóxico da classe dos mulucida, tendo em 2014 o seu uso proibido para aplicação agrícola pela Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA). Kay e Grayson (2014) também encontraram variações sazonais na distribuição desse poluente ao analisar as águas do rio Ouse em Yorkshire, no Reino Unido, sendo esse agrotóxico também encontrado em estudos realizados por Rimayi et al. (2018) em águas estuarinas do Sul da África. Uma possível explicação para a presença de Metaldeído na água pode ser devida a seu baixo peso molecular, sendo a água a matriz ambiental onde ela é mais encontrada (Rolph et al., 2019). Segundo a base de dados do Ecotox da US EPA (2020), ele é tóxico para crustáceos (*Water flea* e *D. magna*) e peixes (*Oncorhynchus mykiss irideus* e *Cyprinus carpio*). O agrotóxico Prodiamina é um herbicida que tem por finalidade controlar as ervas daninhas (US EPA 2014). Carpenter et al. (2016) encontraram Preodiamina no sedimento de rios durante os períodos de chuva; o autor atribuiu o acontecimento ao escoamento superficial que ocorre durante esse período. De acordo com informações da Anvisa, outra substância identificada foi o Ácido Gibelico, aplicado no solo e na área foliar de culturas como a da cana-de-açúcar.

## 5 CONCLUSÃO

A partir do estudo realizado, conclui-se que os poluentes emergentes identificados são utilizados de maneira adversa por diferentes atividades antrópicas. De acordo com as formas de uso, a maioria dos poluentes encontrados foi classificada como agentes de produtos industriais, fármacos, agrotóxicos e produtos para uso pessoal. Entretanto, o fato de esses poluentes estarem no estuário do Rio Mamanguape não prediz quais

são as fontes poluidoras, pois existem várias formas de poluição ocorrendo no estuário. Essas fontes são geradas a partir de atividades antrópicas que são desenvolvidas na área, como também pela influência da bacia hidrográfica do rio Mamanguape e da entrada de substâncias que são trazidas pela ação das marés.

No entanto, mesmo diante da dificuldade de identificação das fontes poluidoras, é possível considerar que o estuário está sendo impactado por uma diversidade de substâncias de diferentes origens. Muitas das substâncias identificadas são tóxicas para os organismos aquáticos. Os poluentes emergentes encontrados nos organismos são tóxicos para as espécies aquáticas, a exemplo da p-cloroanilina encontrada na *C. rhizophorae*, *A. flexuosa* e *M. curema*. Essa substância é um subproduto de agrotóxicos, sendo considerada mais tóxica do que os seus produtos de origem.

O *A. flexuosa* e o *M. curema* foram as espécies que apresentaram o maior número de poluentes, em ambos os períodos amostrais. De modo geral, foram encontrados desde agrotóxicos, como mulucidas e herbicidas, na água e no sedimento a produtos como emulsificantes, surfactantes e fármacos.

Dos poluentes emergentes identificados nas matrizes de estudo, os agentes de produtos industriais foram predominantes, seguidos pelos fármacos, agrotóxicos e produtos para uso pessoal. Em ordem crescente para as matrizes ambientais estudadas, a que obteve uma maior representatividade em número de poluentes acumulados no período de estiagem foi *A. flexuosa*  $\geq$  *M. curema* > sedimento > *L. schmitti* > *C. rhizophorae* > água, enquanto no período chuvoso obteve-se *M. curema* > *A. flexuosa* > *C. rhizophorae* > *L. schmitti* > água > sedimento.

Diante do exposto, considera-se que o estuário do Rio Mamanguape está sendo impactado por atividades antrópicas, pois a maioria dos po-

luentes identificados não deveria estar presente no corpo hídrico, assim como nos organismos, uma vez que essas substâncias estão presentes em antioxidantes, fungicidas, estabilizadores de UV e em produtos petrolíferos. A incorporação dos poluentes em *M. curema*, *A. flexuosa*, *C. rhizophorae* e *L. schmitti* pode implicar em sérios danos aos humanos que se nutrem desses organismos, além de influenciar negativamente a sua qualidade sanitária.

Por fim, o estudo mostra que a legislação à qual as APAs brasileiras estão sujeitas não é capaz de preservar os recursos ambientais locais contra os impactos negativos causados pelo desenvolvimento de diversas atividades antrópicas.

## 6 AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio financeiro da Coordenação Brasileira para Melhoria de Pessoal de Nível Superior (Capes). Os autores não têm nenhum interesse concorrente em relação ao artigo submetido.

## 7 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

**Conceitualização:** Pereira de EAA; **Metodologia:** Pereira de EAA; **Investigação:** Pereira de EAA; **Redação – Primeira versão:** Pereira de EAA e Molozzi J; **Redação – Revisão & Edição:** Pereira de EAA e Molozzi J; **Aquisição de Financiamento:** Pereira de EAA, Lopes WS e Molozzi J; **Recursos:** Pereira de EAA, Lopes WS e Molozzi J; **Supervisão:** Lopes WS e Molozzi J.

## 8 REFERÊNCIAS

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Monografias autorizadas. <http://portal.anvisa.gov.br/registros-e-autorizacoes/agrotoxicos/produtos/monografia-de-agrotoxicos/autorizadas>. Acessado em: agosto de 2019

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Monografias autorizadas. <https://www2.camara.leg.br/atividade-legislativa/>

comissoes/comissoes-permanentes/cssf/audiencias-publicas/audiencias-publicas-antiores/audiencia-2014/audiencia-20.05/apresentacao-1. Acessado em: agosto de 2019.

ANA – Agência Nacional das Águas, 2018. Hidrogeo - **Base cartográfica: regiões e estados do Brasil: versão preliminar**. Brasília. <http://www.aesa.pb.gov.br/aesa-website/?s=Bacias+Hidrogr%C3%A1ficas+dos+Rios+Mamanguape>. Acesso em julho de 2019.

APHA-American Public Health Association, American Water Works Association, W.E.F. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 22nd editi. ed, 2012.

ATSDR-Agency for Toxic Substances e Disease Registry. <https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=201>, 2011. Acesso em Setembro de 2019.

FAO-Food and Agriculture Organization. **Specifications and Evaluations for Agricultural Pesticides. Evaluation Report on Difluzuron**, 2016. Disponível em <[http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests\\_Pesticides/Specs/Difluzuron\\_2017\\_09\\_22\\_.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Difluzuron_2017_09_22_.pdf)>. Acesso em Abril de 2018.

ABBASSY, M.M.S. Distribution pattern of persistent organic pollutants in aquatic ecosystem at the Rosetta Nile branch estuary into the Mediterranean Sea, North of Delta, Egypt. **Marine Pollution Bulletin**, 2018. 131, 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.03.049>

BARLETTA, M., LIMA, A.R.A., COSTA, M.F. Distribution, sources and consequences of nutrients, persistent organic pollutants, metals and microplastics in South American estuaries. **Science of the Total Environment**, 2019. 651, 1199–1218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.276>

BILA, D.M., DEZOTTI, M. Fármacos No Meio Ambiente. **Quim. Nova**, 2003. 26, 523–530.

BYLDA, C., THIELE, R., KOBOLD, U., BUJOTZEK, A., VOLMER, D.A. Rapid Quantification of Digitoxin and Its Metabolites Using Differential Ion Mobility Spectrometry-Tandem Mass Spectrometry, 2015. <https://doi.org/10.1021/ac503187z>

CALAFAT, A.M., WONG, L., YE, X., REIDY, J.A., LARRY, L., REIDY, J.A., NEEDHAM, L.L. Brogan & Partners Concentrations of the Sunscreen Agent Benzophenone-3 in Residents of the United States : National Health and Nutrition Examination Survey 2003–2004 of the Sunscreen Concentrations Agent Benzophenone-3 of the United States : **National Health and in Residents Nutrition Examination Survey 2003–2004 2004–2009**, 2016. <https://doi.org/10.1289/ehp.H269>

CARPENTER, K.D., KUIVILA, K.M., HLADIK, M.L., HALUSKA, T., COLE, M.B. **Storm-event-transport of urban-use pesticides to streams likely impairs invertebrate assemblages**, 2016. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5215-5>

- COQUART, V., HENNION, M.C. **Trace-Level Monitoring of Chloroanilines in Environmental Waters Using On-Line Trace-Enrichment and Liquid Chromatography with UV and Electrochemical Detection** 37, 1993.
- DANTZGER, D.D. **Avaliação da Toxicidade do Diflubenzuron e p-cloroanilina em Indicadores Bioquímicos de Organismos Não-alvo Aquáticos**, 2013.
- DELLAMATRICE, P.M., MONTEIRO, R.T.R. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. 2014. 1296–1301.
- DRAZANA, R. **Correlation of Emerging Substances and Physiological Groups of Microorganisms in Surface Water of River Moraca**, 2017.
- DSIKOWITZKY, L., ANDARWULAN, N., IRIANTO, H.E., LIOE, H.N. **Non-Target Screening Method for the Identification of Persistent and Emerging Organic Contaminants in Seafood and Sediment from Jakarta**, 2015. <https://doi.org/10.15578/squalen.v10i3.175>
- ERIKSSON, E., AUFFARTH, K., EILERSEN, A., HENZE, M., LEDIN, A. **Household chemicals and personal care products as sources for xenobiotic organic compounds in grey wastewater**, 2003. 29, 135–146.
- ESCUADERO-ONATE, C., LAURA RODRI, S., RODRÍGUEZ-MOZAZ, S., SANTOS, L. CIA H.M.L.M. **Occurrence and Risks of Contrast Agents , Cytostatics , and Antibiotics in Hospital Effluents**, 2017. <https://doi.org/10.1007/698>
- FALKENBERG, J.M., GOLZIO, J.E.S.A., PESSANHA, A., PATRICIO, J., VENDEL, A.L., LACERDA, A.C.F. **Gill parasites of fish and their relation to host and environmental factors in two estuaries in northeastern** 6, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10452-019-09676-6>
- GIACOMAZZI, S., COCHET, N. **Environmental impact of diuron transformation : a review**. 2004. 56, 1021–1032. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.04.061>
- GONZALEZ-ALONSO, S., MORENO, L., ESTEBAN, S., MIREN, L., ACE, J., CATAL, M., MASTROIANNI, N., SANDRA, P., VALC, Y. **Occurrence of pharmaceutical , recreational and psychotropic drug residues in surface water on the northern Antarctic Peninsula region** . 229, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.060>
- GRIFFERO, L., ALCÁNTARA-DURÁN, J., ALONSO, C., RODRÍGUEZ-GALLEGO, L., MORENO-GONZÁLEZ, D., GARCÍA-REYES, J.F., MOLINA-DÍAZ, ANDRÉSPÉREZ-PARADA. Basin-scale monitoring and risk assessment of emerging contaminants in South American Atlantic coastal lagoons. **Science of The Total Environment**, 2019. 697. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134058>
- HERMABESSIERE, L., DEHAUT, A., PAUL-PONT, I., LACROIX, C., JEZEQUEL, R., SOUDANT, P., DUFLOS, G. **Occurrence and effects of plastic additives on marine environments and organisms: a review**, 2017.
- HONGSAWAT, P., VANGNAI, A.S. Biodegradation pathways of chloroanilines by *Acinetobacter baylyi* strain GFJ2. **Journal of Hazardous Materials**. 2011. 186, 1300–1307. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.002>
- KAY, P., GRAYSON, R., 2014. **Using water industry data to assess the metaldehyde pollution problem** 28, 410–417. <https://doi.org/10.1111/wej.12056>
- KINGDOM, U., Organisation, I.L. **Concise International Chemical Assessment Document** 10, 1998.
- LAHCEN, A.A., AMINE, A. Mini-review: Recent Advances in Electrochemical Determination of Sulfonamides. **Analytical Letters**, 2018. 51, 424–441. <https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1295977>
- LEHOTAY, S.J., VALVERDE, A. **Determination of Pesticide Residues in Foods by Acetonitrile Extraction and Partitioning with Magnesium Sulfate : Collaborative Study**, 2007.
- LETSINGER, S. **Comparison of Prioritisation Schemes for Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment**, 2018.
- LODEIRO, C., CAPELO, J.L., OLIVEIRA, E., FERNÁNDEZ-LODEIRO, A. Emerging Pollutants. II International Caparica Conference on Pollutant Toxic Ions and Molecules 2nd PTIM-2017. **Journal of Hazardous Materials**. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.02.008>
- LÓPEZ-DOVAL, J.C., MONTAGNER, C.C., FERNANDES, A., ALBURQUERQUE, D., MOSCHINI-CARLOS, V., UMBUZEIRO, G., POMPÊO, M. Science of the Total Environment Nutrients , emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment. **Science of the Total Environment**, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.210>
- LÓPEZ, R., VÍCTOR, M., GASCA, C., CABAÑAS, D., JAIME, V., OSTEN, R. VON. Presence and Spatial Distribution of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Groundwater of Merida City , Yucatan , Mexico. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, 2019. 102, 538–543. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02580-7>
- MANZANOS, J. **Metabolites in Foods**, 2015. 14, 67–80. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12121>
- MARTÍNEZ, C., RAMÍREZ, N., GÓMEZ, V., POCURULL, E., BORRULL, F. TALANTA **Simultaneous determination of 76 micropollutants in water samples by headspace solid phase microextraction and gas chromatography – mass spectrometry**. Talanta, 2015. 116, 937–945. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.07.055>
- NEFF, J.M., STOUT, S.A., GUNSTER, D.G. **Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments : Identifying Sources and Ecological Hazard**, 2005. 1, 22–33.



- RIMAYI, C., ODUSANYA, D., WEISS, J.M., BOER, J. DE, CHIMUKA, L. Science of the Total Environment Contaminants of emerging concern in the Hartbeespoort Dam catchment and the uMngeni River estuary 2016 pollution incident, South Africa. **Science of the Total Environment**, 2018. 627, 1008–1017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.263>
- RIZZO, D., PENNETTA, A., DE BENEDETTO, G.E. Accumulation of endocrine disrupting chemicals in the liver of *Diplodus sargus sargus* in Torre Guaceto Natural Reserve. **Marine Pollution Bulletin**, 2017. 119, 219–222. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.015>
- ROLPH, C.A., VILLA, R., FFERSON, B., BROOKES, A., CHOYA, A., ICETON, G., HASSARD, F. From full-scale biofilters to bioreactors: Engineering biological metaldehyde removal. **Science of The Total Environment**, 2019. 685, 410–418. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.304>
- SANTANA, M.F.M., MOREIRA, F.T., PEREIRA, C.D.S., ABESSA, D.M.S., TURRA, A. Continuous Exposure to Microplastics Does Not Cause Physiological Effects in the Cultivated Mussel *Perna perna*. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, 2018. 74, 594–604. <https://doi.org/10.1007/s00244-018-0504-3>
- SEMADS, E.D.S. **Manguezais educar para proteger** 91, 2001. <https://doi.org/ISBN 85-85966 - 21 - 1>
- VERLICCHI, P., GALLETTI, A., PETROVIC, M., BARCELÓ, D. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. **Journal of Hydrology**, 2010. 389, 416–428. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.06.005>
- WEBSTER, F., GAGNÉ, M., PATLEWICZ, G., PRADEEP, P., TREFAK, N., JUDSON, R.S., BARTON-MACLAREN, T.S. Predicting estrogen receptor activation by a group of substituted phenols: An integrated approach to testing and assessment case study ERE International Programme on Chemical Safety. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, 2019. 106, 278–291. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2019.05.017>
- WEEKS, J.A., GUINEY, P.D., NIKIFOROV, A.I. **Assessment of the Environmental Fate and Ecotoxicity of N , N-Diethyl-m-Toluamide (DEET) Health & Ecological Risk Assessment**, 2011. 8, 120–134. <https://doi.org/10.1002/ieam.1246>
- YANG, H., ZHUO, S., XUE, B., ZHANG, C., LIU, W. Distribution , historical trends and inventories of polychlorinated biphenyls in sediments from Yangtze River Estuary and adjacent East China Sea. **Environmental Pollution**, 2012. 169, 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.05.003>
- YODA, H., TAKAHASHI, M., SENGOKU, T. **Azetidine and Its Derivatives**, 2011.
- ZHANG, Z.M., ZHANG, H.H., ZHANG, J., WANG, Q.W., YANG, G.P. Occurrence, distribution and ecological risks of phthalate esters in the seawater and sediment of Changjiang River Estuary and its adjacent area. **Science of the Total Environment**, 2018. 619–620, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.070>
- US EPA Environmental Protection Agency, 2014. **Prodiamine 65WG Herbicide**. Disponível: [https://www3.epa.gov/pesticides/chem\\_search/ppls/066222-00089-20140731.pdf](https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/ppls/066222-00089-20140731.pdf). Acesso em: agosto de 2019.
- US EPA Environmental Protection Agency, 2001. **Chemicals under the Toxic Substances Control Act (TSCA)**. Disponível: <https://www.epa.gov/chemicals-under-tsca>. Acesso em: agosto de 2019.
- US EPA Environmental Protection Agency, 2019. **Chemical and Products Database (CPDat)**. Disponível: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/EPA%20Chemical%20and%20Products%20Database%20\(CPDat\)](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/EPA%20Chemical%20and%20Products%20Database%20(CPDat)). Acesso em: agosto de 2019.
- US EPA Environmental Protection Agency, 2017. **2,4-Di-tert-butylphenol**. Disponível: [https://iaspub.epa.gov/sor\\_internet/registry/substreg/searchandretrieve/advancedsearch/externalSearch.do?p\\_type=CASNO&p\\_value=96-76-4](https://iaspub.epa.gov/sor_internet/registry/substreg/searchandretrieve/advancedsearch/externalSearch.do?p_type=CASNO&p_value=96-76-4). Acesso em: Setembro de 2019.
- US National Library of Medicine. **Ethisterone**, 2019. Disponível: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethisterone>. Acesso em: Setembro de 2019.
- US National Library of Medicine, 2019. **Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)** Disponível: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11463>. Acesso em Setembro de 2019.
- WADE, T. L., Atlas, E. L., Brooks, J. M., II, M. C. K., Fox, R. G., Sericano, J., De Freitas, D. NOAA Gulf of Mexico Status and Trends Program: Trace Organic Contaminant Distribution in Sediments and Oysters. **Estuaries**, 1988. 11(3), 171. doi:10.2307/1351969
- UK United Kingdom Government, 2018 **Restrictions on the use of metaldehyde to protect wildlife**. Disponível: <https://www.gov.uk/government/news/restrictions-on-the-use-of-metaldehyde-to-protect-wildlife>. Acesso em: Agosto de 2019.
- US National Toxicology Program. Department of health and Human Services. Disponível: [https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/chem\\_background/exsumpdf/decane\\_508.pdf](https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/chem_background/exsumpdf/decane_508.pdf). Acesso em: Agosto de 2019.
- US National Library of medicine. Department of Health & Human Services, 2019. Disponível: 1,3-<https://www.nlm.nih.gov/>. Acesso em: Agosto de 2019.