

**UNIVERSIDADE TIRADENTES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SAÚDE E AMBIENTE**

**ESTUDO INTEGRADO DA POLUIÇÃO POR PLÁSTICOS NO
ESTUÁRIO DO RIO SÃO FRANCISCO**

ISABELLA FERREIRA NASCIMENTO MAYNARD

Aracaju
Dezembro – 2021

UNIVERSIDADE TIRADENTES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SAÚDE E AMBIENTE

**ESTUDO INTEGRADO DA POLUIÇÃO POR PLÁSTICOS NO
ESTUÁRIO DO RIO SÃO FRANCISCO**

Defesa submetida à banca examinadora
como requisito parcial de avaliação para a
obtenção do título de Doutora em Saúde
e Ambiente, na área de concentração
Saúde e Ambiente.

ISABELLA FERREIRA NASCIMENTO MAYNARD

Orientadoras

Maria Nogueira Marques, Dra.

Veronica de Lourdes Sierpe Jeraldo, Dra.

Aracaju
Dezembro – 2021

M471e	Maynard, Isabella Ferreira Nascimento Estudo integrado da poluição por plásticos no estuário do Rio São Francisco / Isabella Ferreira Nascimento Maynard ; orientação [de] Prof.ª Dr.ª Maria Nogueira Marques; Prof.ª Dr.ª Veronica de Lourdes Sierpe Jeraldo – Aracaju: UNIT, 2021.
	92 f. il ; 30 cm
	Tese (Doutorado em Saúde e Ambiente) - Universidade Tiradentes, 2021 Inclui bibliografia.
	1. Sistema estuário. 2. Atividades antrópicas. 3. Plastificantes. 4. Micropoluentes. 5. Cromatografia. 6. Qualidade de água. I. Marques, Maria Nogueira. II. Jeraldo, Veronica de Lourdes Sierpe. (orient.). III. Padilha, Francine Ferreira. (orient.). IV. Universidade Tiradentes. V. Título. CDU: 504.4.054

ESTUDO INTEGRADO DA POLUIÇÃO POR PLÁSTICOS NO ESTUÁRIO DO RIO SÃO FRANCISCO

Isabella Ferreira Nascimento Maynard

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA À BANCA EXAMINADORA PARA A
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM SAÚDE E AMBIENTE, NA ÁREA DE
CONCENTRAÇÃO SAÚDE E AMBIENTE

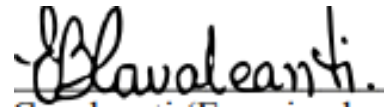
Aprovada por:



Dra. Maria Nogueira Marques (Orientadora/UNIT)



Dra. Veronica de Lourdes Sierpe Jeraldo (Orientadora/UNIT)



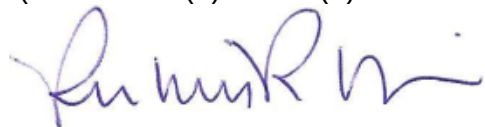
Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti (Examinador(a) Externo(a)/UNIT)



Dr. José do Patrocínio Hora Alves (Examinador(a) Externo(a)/UFS)



Dr. Rodrigo Yudi Fujimoto (Examinador(a) Interno(a) PSA/UNIT)



Dr. Rubens Riscala Madi (Examinador(a) Interno(a) PSA/UNIT)

À minha pequena Maya,
que nasceu junto com esta tese.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por conceder muitas bênçãos em minha vida, me guiar, proteger e me fazer forte perante todos os obstáculos. A Ele toda honra e toda glória!

Agradeço a minha família, minha base, em especial a minha vó Joaninha, minha mãe Jeanne, à Gustavo e Maya. Muito obrigada por todo apoio e incentivo sempre. É tudo por vocês e por nós. Amo vocês!

A minha orientadora Prof. Dra. Maria Nogueira pela oportunidade dada, pela confiança, pelos grandiosos ensinamentos, pela paciência, por me ouvir (mesmo que teimando, as vezes), pelas viagens à campo, por ser exigente e compreensiva. A minha gratidão e carinho pela senhora é enorme!

A minha orientadora Prof. Dra. Veronica Sierpe, sempre muito gentil e disposta a me ajudar. Muito obrigada pelos ensinamentos, pela atenção, por confiar em mim e nesta pesquisa!

Agradeço ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa por toda infraestrutura disponibilizada, a todos os funcionários e laboratórios. Agradecimento especial a todos que fazem e que fizeram parte o LBPN, a Prof. Dra Edna Aragão, muito obrigada pelo acolhimento e boas conversas! Aos colegas de laboratório e pesquisa lanca, João, Thaliane, Robert, Jefersson, Aline e Allef. Em especial, Pamela e Thigna, pela grande ajuda nesta reta final!

Agradecimento especial também ao LTRE, a Prof. Dra Eliane Bezerra, pela confiança e infraestrutura cedida. A todos os grandes amigos deste laboratório: Nayara, Dani, Clara, Glaucia, Raul, Amanda, Nara...vocês tornaram a jornada mais leve.

A Universidade Tiradentes, ao Programa de pós-graduação em Saúde e Ambiente, e à Capes pela bolsa concedida.

Ao comitê da bacia hidrográfica do rio São Francisco, em nome da mestra Rosa Cecília! Muito obrigada, por nos guiar pelo campo, por todo conhecimento e alegria compartilhada. Você é demais Cici!

Aos pescadores/barqueiros que nos conduziram às coletas com satisfação e alegria.

A todos os professores que foram banca examinadora desde o primeiro seminário, realizando críticas, ensinamentos e sugestões para a melhoria constante desta tese.

As tantas outras pessoas que contrinuíram de alguma maneira.

Gratidão e Ubuntu (Eu sou, porque nós somos)

SUMÁRIO

RESUMO	8
1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo geral	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFIA	144
3.1 Poluição por macro e microplástico	185
3.1.1. Metodologias de avaliação de microplásticos no ambiente	18
3.2 Desreguladores endócrinos	211
3.3 Bacia hidrográfica do rio São Francisco	344
4 MATERIAL E MÉTODOS	388
4.1 Área de Estudo	388
4.2 Procedimentos metodológicos	44
4.2.1 Determinação dos parâmetros físico-químicos da água	444
4.2.2 Determinação dos plastificantes desreguladores endócrinos em água superficial	44
4.2.3. Determinação de microplásticos na água do rio e na areia da praia	477
4.2.4 Inventário de macroplásticos na areia da praia do estuário do rio São Francisco	511
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	522
5.1 Determinação dos parâmetros físico-químicos da água	522
5.2 Determinação dos plastificantes desreguladores endócrinos em água superficial	55
5.3 Determinação de microplásticos na água do rio e na areia da praia	644
5.3.1 Microplásticos na água superficial	644
5.3.2 Microplásticos na areia da praia	68
5.4 Inventário de macroplásticos na areia da praia do estuário do rio São Francisco	722
5.5 Análise Integrada dos resultados	725
6 CONCLUSÃO	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	811
ANEXO A – Autorização para coleta de amostras em área de Unidade de Conservação	92

RESUMO

Uma das principais bacias hidrográficas do Brasil, a bacia hidrográfica do rio São Francisco, contempla seis estados (Minas Gerais, Bahia, Sergipe, Alagoas, Pernambuco e Goiás) mais o Distrito Federal. O rio São Francisco possui relevância para diversas atividades, dentre elas, consumo humano, irrigação, geração de energia elétrica e pesca. Entretanto, as inúmeras atividades antrópicas desenvolvidas no seu percurso e a sua relevância para o país trazem à tona anseios de pesquisas sobre os possíveis impactos no seu estuário. Este trabalho teve como objetivo avaliar a poluição por plástico e qualidade da água no estuário do rio São Francisco. As coletas de amostras e análises in situ foram realizadas entre 2018 e 2019, em quatro pontos de amostragem, situados nos municípios de Propriá, Santana de São Francisco, Brejo Grande e Pacatuba em Sergipe. A qualidade da água foi avaliada pela medida de oito parâmetros (oxigênio dissolvido, pH, temperatura, sólidos totais dissolvidos, condutividade elétrica, salinidade, nitrato, amônia) e os resultados comparados com a legislação brasileira vigente. A avaliação de três plastificantes e desreguladores endócrinos, bisfenol A, dietilftalato e dibutilftalatos em água superficial foi realizada por meio de procedimentos de extração em fase sólida (SPE) e cromatografia líquida (LC). Já a determinação de microplásticos no sistema estuarino foi realizada em duas matrizes ambientais (água superficial do rio e sedimento arenoso da praia) utilizando protocolos internacionais para a quantificação e classificação (cor e formato) dos possíveis microplásticos. Os macroplásticos também foram quantificados e classificados. Os parâmetros físico-químicos de qualidade da água estavam dentro dos limites recomendados pela legislação, exceto o oxigênio dissolvido que ficou abaixo do limite permitido em algumas amostras de Propriá (3,91 mg. L⁻¹ de O₂), Brejo Grande (3,70 e 3,97 mg. L⁻¹ de O₂) e Pacatuba (3,79 mg. L⁻¹ de O₂). Além disso, destaca-se a determinação da amônia em Propriá (1,22 mg. L⁻¹ N) e nitrato em Brejo Grande (1,6 mg. L⁻¹ N). Com relação aos plastificantes e desreguladores endócrinos foi possível quantificar o bisfenol A em todas as amostras (N=12) e o dibutilftalato em 67% das amostras. Destaca-se a maior concentração de bisfenol A em Propriá (0,72 mg. L⁻¹) e de dibutilftalato em Propriá (2,27 mg. L⁻¹) e Santana de São Francisco (2,01 mg. L⁻¹). A maior quantidade de microplástico na água superficial foi determinada em Propriá (0,203 g). Já a maior quantidade de microplásticos na areia da praia foi em Brejo Grande (0,4 g). A maioria dos possíveis microplásticos foram da cor branca, e com relação ao formato das partículas, os fragmentos foram maioria tanto na água superficial do rio como na areia da praia. Pacatuba obteve valores crescente de macroplásticos durante três coletas (2,457 g). Este trabalho abordou diferentes metodologias para análise da poluição por plásticos em diferentes grandezas (nano, micro e macroplástico) e gerou dados preliminares de um monitoramento para o conhecimento dos possíveis impactos em sistemas estuarinos. Além disso, espera-se contribuir com informações tanto para a comunidade local quanto para os tomadores de decisão.

Palavras-chaves: sistema estuarino; atividades antrópicas; plastificantes, micropoluentes; cromatografia, qualidade de água.

ABSTRACT

One of the main river basins in Brazil, the São Francisco river basin, includes six states (Minas Gerais, Bahia, Sergipe, Alagoas, Pernambuco and Goiás) plus the Federal District. The São Francisco River has relevance for several activities, among them, human consumption, irrigation, electricity generation and fishing. However, the numerous human activities developed along its path and its relevance to the country bring to the fore research aspirations on the possible impacts on its estuary. This study aimed to evaluate plastic pollution and water quality in the estuary of the São Francisco River. Sample collections and in situ analyzes were carried out between 2018 and 2019, at four sampling points, located in the municipalities of Propriá, Santana de São Francisco, Brejo Grande and Pacatuba in Sergipe. Water quality was evaluated by measuring eight parameters (dissolved oxygen, pH, temperature, total dissolved solids, electrical conductivity, salinity, nitrate, ammonia) and the results compared with current Brazilian legislation. The evaluation of three plasticizers and endocrine disruptors, bisphenol A, diethyl phthalate and dibutyl phthalates in surface water was performed using solid phase extraction (SPE) and liquid chromatography (LC) procedures. The determination of microplastics in the estuarine system was carried out in two environmental matrices (surface water from the river and sandy beach sediment). Macroplastics were also quantified and classified. The physical-chemical parameters of water quality were within the limits recommended by the legislation, except for dissolved oxygen, which was below the allowed limit in some samples from Propriá (3.91 mg. L^{-1} of O_2), Brejo Grande (3.70 and 3.97 mg L^{-1} of O_2) and Pacatuba (3.79 mg. L^{-1} of O_2). Furthermore, the determination of ammonia in Propriá (1.22 mg. L^{-1} N) and nitrate in Brejo Grande (1.6 mg. L^{-1} N) stands out. Regarding plasticizers and endocrine disruptors, it was possible to quantify bisphenol A in all samples ($N=12$) and dibutylphthalate in 67% of the samples. The highest concentration of bisphenol A in Propriá (0.72 mg. L^{-1}) and dibutylphthalate in Propriá (2.27 mg. L^{-1}) and Santana de São Francisco (2 mg. L^{-1}) stands out. The highest amount of microplastic in surface water was determined in Propriá (0.203 g). The largest amount of microplastics in the beach sand was in Brejo Grande (0.4 g). Most of the possible microplastics were white, and regarding the shape of the particles, the fragments were the majority both in the surface water of the river and in the beach sand. Pacatuba obtained increasing values of macroplastics during three collections ($2,457 \text{ g}$). This work approached different methodologies for the analysis of plastic pollution in different magnitudes (nano, micro and macroplastic), with this it is expected to generate preliminary data of a monitoring for the knowledge of the possible impacts in estuarine systems. In addition, it is expected to contribute information to both the local community and decision makers.

Keywords: estuarine system; anthropic activities; plasticizers, micropollutants; chromatography, water quality.

1 INTRODUÇÃO

A bacia hidrográfica do rio São Francisco contempla sete unidades da federação e 505 municípios, possui uma área de drenagem de 639.219 km² e vazão média de 2.850 m³/s (CBHSF, 2020). Dentre os usos de suas águas, destaca-se, principalmente, o fornecimento de eletricidade, abastecimento público e pesca para 20 milhões de pessoas. O trecho final do rio São Francisco, sofre alterações no seu volume devido à seca e a transposição das suas águas. Com a diminuição da vazão do rio após a represa de Xingó, na região do baixo São Francisco, a resistência do rio contra a maré também diminui e como resultado, o oceano Atlântico avançou no trecho final do rio em 10 km. Os 25.000 habitantes da região estuarina também lutam com a salinização da água, que compromete o fornecimento de água potável e causa problemas de saúde, como a hipertensão precoce na população jovem (BRITO; MAGALHÃES, 2017).

As mudanças hidrológicas ocorridas no baixo São Francisco estão afetando a disponibilidade hídrica, o que tem como consequência um aumento dos conflitos pelo uso da água, colocando em risco o suprimento de água para regiões a jusante das barragens (VASCO *et al.*, 2017). Além disso, a diversidade das fontes de poluição contribui para o aumento da probabilidade de se encontrar águas e sedimentos contaminados e consequentemente a absorção de substâncias tóxicas por organismos (GRANEK *et al.*, 2016).

Um estudo realizado com peixes do rio São Francisco, detectou 10 pesticidas diferentes, entre estes: fungicidas e metabolitos, herbicidas e acaricidas. Peixes como por exemplo, *Prochilodus costatus* capturados no rio São Francisco estão expostos a estes perigosos contaminantes que foram encontrados (5 ppb) nos músculos e nas vísceras (OLIVEIRA *et al.*, 2014). Outro estudo realizado na região destacou também o impacto do uso de pesticidas para a agricultura em perímetros irrigados, em que foram evidenciados 17 diferentes pesticidas em peixes do rio São Francisco, colocando em risco não apenas os consumidores humanos, mas também todo o seu ambiente (OLIVEIRA *et al.*, 2015). Já a avaliação da contaminação antrópica utilizando marcadores de esteróides no estuário do rio São Francisco identificou concentrações de esterol fecal (coprostanol) em torno de 100ng.g⁻¹ que podem indicar contaminação por esgoto (FRENA *et al.*, 2016).

As substâncias químicas sintéticas são parte da vida cotidiana e muitas dessas substâncias podem ser denominadas de micropoluentes, que são compostos orgânicos e inorgânicos que mesmo em baixas concentrações (µg.L⁻¹ e ng.L⁻¹) apresentam risco potencial para a saúde humana e para o meio ambiente. Estes micropoluentes compreendem uma

grande diversidade de compostos químicos (CUNHA *et al.*, 2016) dentre eles os desreguladores endócrinos (DEs), que são compostos hormonalmente ativos que podem causar distúrbios no sistema endócrino de humanos e outros animais, mesmo em baixas concentrações (BILA; DEZOTTI, 2007; SODRÉ *et al.*, 2007; WHO, 2012 a, b; COSTA *et al.*, 2014).

A União Europeia (EU) elaborou uma lista com mais de 432 substâncias potenciais desreguladores do sistema endócrino e são subdivididas em categoria 1 (substâncias para as quais a atividade endócrina foi documentada e recebem a maior prioridade para estudos); categoria 2 (substâncias sem evidência suficiente de atividade endócrina, mas com evidência de atividade biológica relacionada à desregulação endócrina); categoria 3a e 3b (substâncias para as quais não existem indicações de propriedades de desregulação endócrina ou que não possam ser avaliadas devido à falta de dados). Sendo assim, os compostos que serão avaliados na presente pesquisa estão contemplados na categoria 1: bisfenol A, dietilftalato e dibutilftalato (Danish EPA, 2018).

Plastificantes como bisfenol A, dietilftalato e dibutilftalato são utilizados na fabricação de diversos produtos (latas de alimentos, utensílios domésticos, etc). A produção mundial de plástico passou de 5 milhões em 1960 para 320 milhões em 2016, conseqüentemente, ocorreu o aumento dessa substância no meio ambiente (Plastics Europe, 2016; COSTA *et al.*, 2018). Estima-se que somente em 2010, entre 4,8 e 12,7 milhões de toneladas métricas de plástico foram encontradas nos oceanos. Seja devido à má gestão de resíduos sólidos e águas residuais, às perdas acidentais que poderiam ter sido evitadas ou aos despejos ilegais. Estes plásticos prejudicam a vida selvagem, a segurança do transporte marítimo, a pesca, o turismo, a recreação, bem como, os ecossistemas marinhos e devem ser considerados como uma preocupação comum da humanidade (UNEP, 2016).

Os resíduos plásticos dão origem a fragmentos que se formam pela deterioração mecânica e química destes itens, assim, são fragmentados em pedaços sucessivamente menores, atingindo tamanhos microscópicos (ANDRADY, 2015), os itens de tamanhos menores a 5 mm são denominados microplásticos (ARTHUR *et al.*, 2009). Uma vez não biodegradáveis, os microplásticos permanecem no meio ambiente adsorvendo compostos hidrofóbicos tóxicos tornando-os um risco para a biodiversidade quando ingeridos ou filtrados por organismos e entrando na cadeia alimentar (CASTRO *et al.*, 2016).

Os ecossistemas costeiros altamente produtivos estão enfrentando a crescente pressão das atividades humanas (MILLER JR, 2013). A dinâmica das áreas costeiras compõe

propriedades físico-químicas de ambientes de água doce, estuários e lagoas. Poluentes como plásticos e microplásticos podem impactar este ecossistema (AUTA *et al.*, 2017).

Dentro desta ótica, este trabalho teve como objetivo realizar um estudo sobre a presença de macroplásticos, microplásticos, plastificantes e desreguladores endócrinos no estuário do rio São Francisco, em duas áreas situadas no entorno de Unidades de Conservação e uma área urbanizada a montante do estuário.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a poluição por plástico e qualidade da água no estuário do rio São Francisco.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar os parâmetros físico-químicos e químicos na água do estuário do rio São Francisco e em um ponto urbanizado a montante do estuário;
- Determinar compostos desreguladores endócrinos plastificantes na água superficial do estuário do rio São Francisco e em um ponto urbanizado a montante do estuário;
- Determinar microplásticos sólidos na água do rio e na areia da praia do estuário do rio São Francisco e em um ponto urbanizado a montante do estuário.
- Realizar um inventário de macroplásticos na areia da praia do estuário do rio São Francisco.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFIA

Este trabalho está inserido na linha de pesquisa Ambiente, Desenvolvimento e Saúde do Programa de pós-graduação em Saúde e Ambiente. Tendo em vista a interdisciplinaridade dos temas abordados no presente estudo, podem ser destacados alguns dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU como “Água potável e saneamento”, onde, neste estudo avalia-se a qualidade de água do rio São Francisco, importante fornecedor de água para abastecimento público a nível nacional; “Consumo e produção responsáveis”, pode-se avaliar a presença de resíduos plásticos nos ambientes naturais, reflexo da falta de gerenciamentos destes resíduos e do consumo insustentável e “Vida na água”, onde o objetivo é a conservação e uso sustentável dos oceanos, mares e dos recursos marinhos para o desenvolvimento sustentável. Além disto, três compostos químicos plastificantes considerados desreguladores endócrinos são avaliados em água, fator importante relacionado à saúde tanto do homem quanto da fauna.

A Figura 1 trata-se de um gráfico elaborado após pesquisa na base de dados Science Direct sobre o número de publicações envolvendo os temas utilizados. As palavras-chaves escolhidas na busca foram: *microplastic*, *endocrine disrupters* e *plastic pollution* (Figura 1).

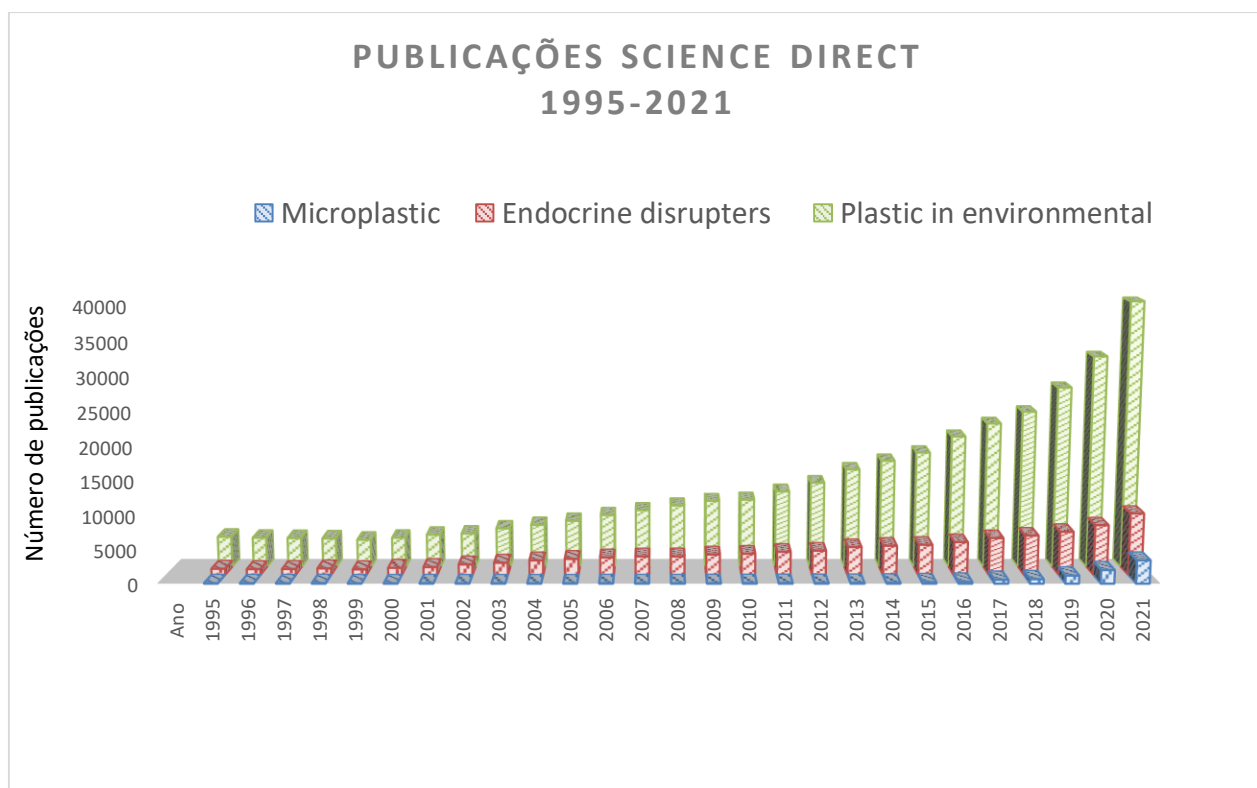


Figura 1. Histórico do número de publicações sobre microplásticos, desreguladores endócrinos e poluição por plástico, por ano Fonte: Science Direct (2021).

Todas as palavras chaves utilizadas estão com publicações em ascensão. O maior

volume foi para “*plastic pollution*”, que em 2021 obteve 39.481 publicações, já “*endocrine disrupters*”, 9.192 e “*microplastic*” que obteve em 2019, 3.414 publicações.

Tendo em vista que as áreas costeiras e marinhas estão em constante pressão das atividades antrópicas, a avaliação de contaminação e remediação de ambientes costeiros e marinhos são uma das questões mais complexas e atuais em ecotoxicologia e gestão ambiental (AUTA *et al.*, 2017).

3.1 Poluição por macro e microplásticos

O termo “plástico”, como comumente aplicado, refere-se a um grupo de polímeros sintéticos. Polímeros são grandes moléculas orgânicas compostas por unidades ou repetições de cadeias de carbono que ocorrem naturalmente ou podem ser sintetizadas. A produção de plástico em larga escala começou na década de 1950 atendendo a uma demanda crescente por bens manufaturados e embalagem para conter ou proteger alimentos e mercadorias. Isto foi acompanhado por uma crescente diversificação de tipos e aplicações de polímero sintético. Exemplos comuns incluem polietileno (PE), tereftalato de polietileno (PET), polipropileno (PP), cloreto de polivinil (PVC) e poliestireno (PS, incluindo EPS expandido) (UNEP, 2016).

O estudo de Mayoma *et al* (2019) de caracterização de detritos de plásticos na África, especificamente Lago Malawi, observou um total de 490.064 itens de lixo antropogênico coletados por mais de 2.000 voluntários em uma campanha de limpeza que ocorreu anualmente entre 2015 e 2018. Aproximadamente 80% dos detritos antropogênicos eram compostos de plástico, sendo as sacolas plásticas a maioria.

Os microplásticos - itens de tamanhos menores a 5 mm (ANDRADY, 2015; ARTHUR *et al.*, 2009) - podem ser divididos em duas classes, os que são produzidos intencionalmente, também chamados de microplásticos primários, como as microesferas e as pelotas de produção de plástico e os microplásticos secundários como as fibras, que são decorrentes da degradação do macroplástico (ANDERSON, 2016).

Os microplásticos primários podem ser encontrados em cosméticos e em produtos para higiene pessoal como creme dental, xampus e loções de barbear assim como também em produtos de limpeza industriais, tendo como exemplo aqueles que removem a ferrugem ou tinta. Já os microplásticos secundários são oriundos do lixo humano produzido e descartado de maneira inadequada nos oceanos, como materiais de pesca, descartáveis e embalagens (DRIEDGER *et al.*, 2015), que degradam pela combinação de vários fatores ambientais (como luz solar e temperatura) e as propriedades do polímero (tamanho, densidade) que influenciam

a desintegração de detritos macroplásticos. A exposição de detritos plásticos maiores à radiação ultravioleta (UV) do sol causa fotodegradação de plásticos, o que causa a oxidação da matriz polimérica, levando à clivagem de ligação. A ação física das ondas, do vento e disponibilidade de oxigênio também influenciam na formação dos microplásticos secundários (Figura 2) (AUTA *et al.*, 2017).

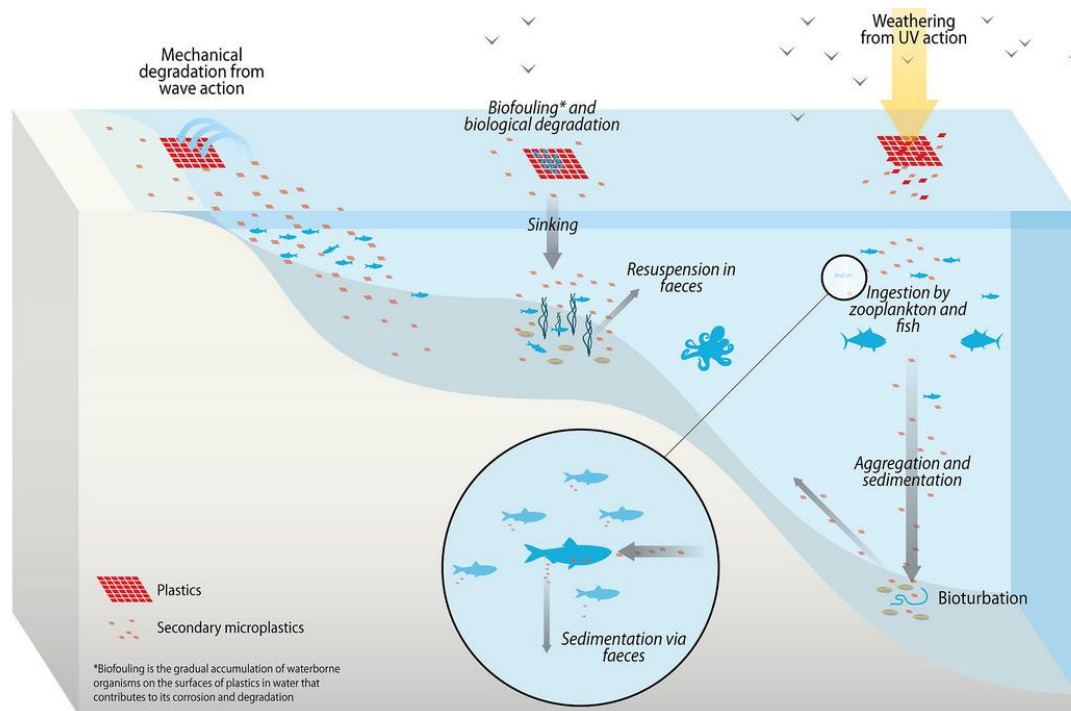


Figura 2. Processos naturais que afetam a fragmentação, distribuição e destino dos microplásticos. Fonte: ONU (2018)

A presença de microplásticos no ambiente tem impactado os oceanos, lagos, mares, rios, áreas costeiras e até as regiões polares (AUTA *et al.*, 2017). Diversos estudos vêm investigando a presença de microplásticos como por exemplo a ocorrência e distribuição em sedimentos marinho (CLAESSENS *et al.*, 2011); praias insulares (IVAR DO SUL *et al.*, 2014); abundância e características destes em sedimentos da costa (PHUONG *et al.*, 2018); em caranguejo *Carcinus maenas* (Figura 3) (WATTS *et al.*, 2014); e a presença de microplásticos e nanoplásticos em alimentos, com foco em frutos do mar (EFSA, 2016); entre outros estudos.

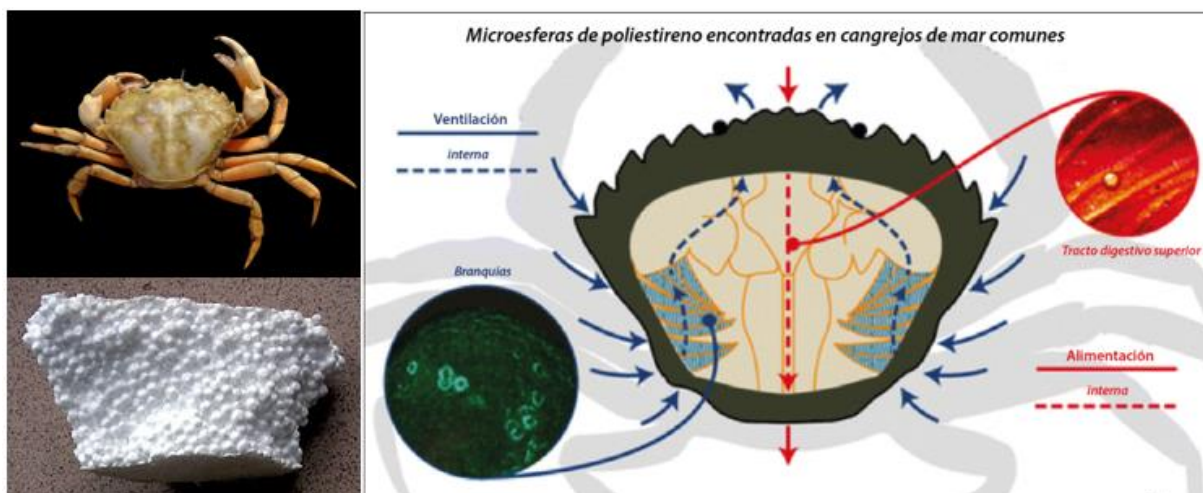


Figura 3. Ilustração do estudo da ingestão de poliestireno por caranguejo *Carcinus maenas*, com destaque para micropartículas nas branqueas e trato digestivo. Fonte: Adaptado de Watts *et al.*, (2014).

Devido ao seu pequeno tamanho, os microplásticos têm o potencial de serem ingeridos por uma variedade de organismos aquáticos que os confundem com uma fonte de alimento e pode sofrer impactos adversos como resultado, além disso, podem adentrar na cadeia alimentar (Courtene-Jones *et al.*, 2017). Exemplo pode ser observado na Figura 4 onde substâncias químicas orgânicas do plástico podem ser transferidas para organismos de nível trófico inferior por meio da ingestão e se acumulam em concentrações maiores via biomagnificação em organismos de nível trófico superior. Podendo chegar aos seres humanos por meio da ingestão de frutos do mar (ONU, 2018).

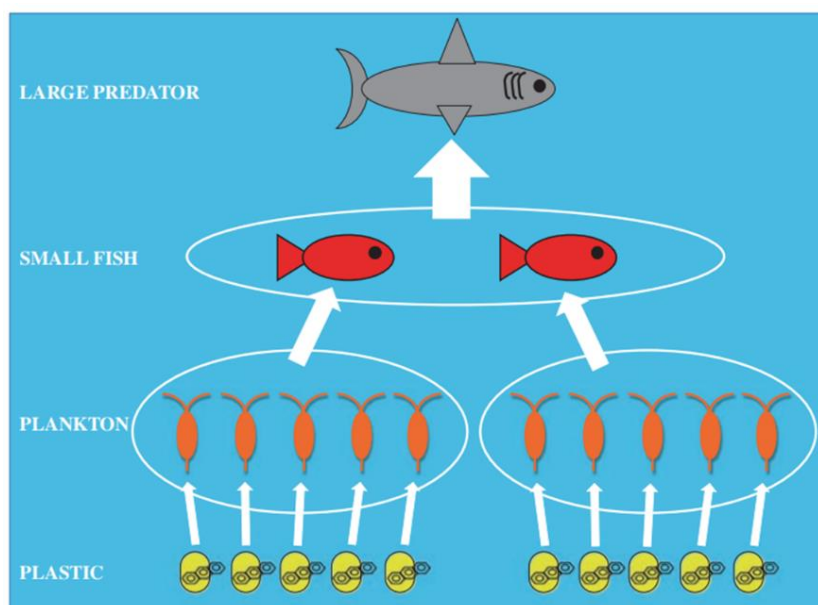


Figura 4. Exemplo de um cenário onde substâncias químicas orgânicas do plástico podem ser transferidas para organismos de nível trófico inferior por meio da ingestão e se acumulam em concentrações maiores via biomagnificação em organismos de nível trófico superior. Fonte: ONU, 2018

A poluição microplástica é um problema ambiental emergente com potenciais impactos

na saúde ambiental, não por causa da alta concentrações de microplásticos isoladamente, mas também devido à possibilidade que os microplásticos irão interagir com outros poluentes químicos. Os microplásticos podem absorver poluentes e consequentemente, potencializar a contaminação de organismos aquáticos por poluentes orgânicos e inorgânicos persistentes (CARVALHO; BAPTISTA NETO, 2016). Um esquema ilustrativo pode ser observado na Figura 5.

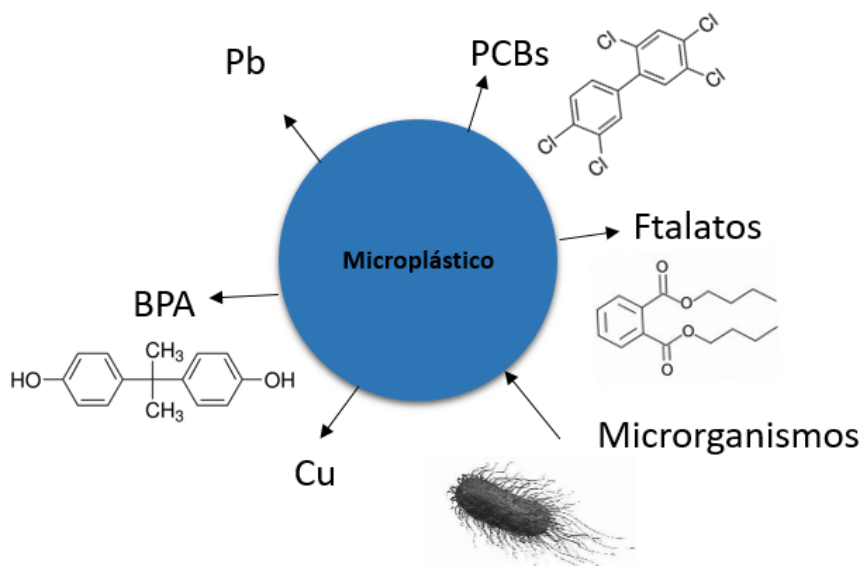


Figura 5. Ilustração da adsorção de micropoluentes a superfície do microplástico. Fonte: Autora

3.1.1. Metodologias de avaliação de microplásticos no ambiente

Para realizar o estudo de microplásticos, deve ser decidido primeiramente a matriz objeto de estudo, que comumente pode ser dividido em três grupos principais de amostragem: água, sedimento e biota.

Água

Quando se trata da análise de microplásticos em amostras de água, geralmente são utilizados maiores volumes de amostras, já que as concentrações desses microplásticos costumam ser baixas. Para isso, essas amostras devem ser passadas por processos de filtração, garantindo assim a retirada das partículas, tanto *in situ* com redes projetadas com a finalidade de retirar interferentes maiores, como posteriormente em laboratório com um equipamento a vácuo (GESAMP, 2015).

A exemplo da metodologia aplicada por Barrows (2016), foi coletado cerca de 1 L de água, sendo parte dessas amostras obtidas com rede de neuston, método amplamente utilizado para pesquisas com plâncton que também serve para a captura de microplásticos de

grandes volumes de água (MICHIDA *et al.*, 2019). As amostras de água obtidas são armazenadas em frascos lavados previamente em laboratório, e tampadas para evitar exposição ao ar e, por fim, serem analisadas posteriormente em laboratório.

Para extração dos microplásticos nas amostras de água pode ser utilizada filtração inicialmente e posteriormente peneiras (150 μm e/ou 5 mm), com o intuito de separar os diferentes tamanhos das partículas de estudo. Esses materiais podem ser submetidos a oxidação por peróxido na presença de catalisador Ferro (Fe) II, digerindo assim matéria orgânica, e o restante do material e possíveis microplásticos são separados de acordo com sua diferença de densidade com solução de cloreto de sódio (NaCl). Com isso, os detritos flutuantes são coletados, filtrados e secos e os materiais plásticos podem ser analisados por microscópio e pesado por gravimetria (MASURA *et al.*, 2015).

Sedimento

Determinação de microplásticos em sedimento podem ser obtidas em sedimentos de praia e sedimentos submarinos, por exemplo (LÖDER; GERDTS, 2015).

Amostras de sedimentos captadas em praias podem ser retiradas com o uso de ferramenta de material não plástico, em áreas subdivididas e demarcadas, sendo posteriormente armazenadas em recipientes (PHUONG *et al.*, 2018). O tamanho da área de coleta e distância determinada entre as amostras irá depender da metodologia a ser aplicada, podendo ser utilizados quadrantes de 1 m², como realizado por Carvalho e Neto (2016).

Besley *et al.* (2016), coletaram areia na linha de maré alta da praia de Meijendel, Holanda, obtendo-se amostras aleatórias em quatro zonas ao longo de 100 m de extensão, utilizando-se um modelo de 50 x 50 cm para amostragem, obtendo-se assim quadrantes de 0,25 m². Com auxílio de régua foi coletada areia dos 5 cm superiores com uma colher metálica, nos quatro cantos do quadrante demarcado, assim como no centro.

Diferentes unidades de medida são utilizadas para expressar amostras de sedimento, como m² para unidades de superfície, m³ quando se leva em conta a profundidade, ou em casos em que são utilizadas medidas de volume (mL ou L) e até de peso (kg ou g). Este fator dificulta a comparação de estudos, já que nem sempre as condições são expressas de forma clara, além de haver distinção entre aqueles que relatam peso molhado ou seco, uma vez que as amostras de sedimento de locais distintos têm diferentes teor de água, aumentando as restrições das conversões (GESAMP, 2015). Sendo assim, nesta pesquisa utilizaremos kg e itens por m².

Para sedimentos submarinos são utilizados materiais como garra, que são úteis para

retirada de amostras mais superficiais, pois costumam perturbar o sedimento, ou pode-se utilizar do granel, que possibilita a coleta tanto de amostras superficiais como também de certas profundidades, resultando, porém, em amostras de volume menor (LÖDER; GERDTS, 2015).

Uma parte importante das análises envolve a eliminação de matéria orgânica biogênica, a fim de degradar matéria de origem animal ou vegetal, que pode ser executada como, por exemplo, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), hidróxido de sódio (NaOH), e ácido clorídrico (HCl), como demonstrado por Nuelle *et al.*, (2014).

Biota

Diversos animais marinhos são afetados pela larga distribuição de microplásticos, incluindo peixes, moluscos e etc., sendo muitos desses, espécies comercializadas. A retenção desses materiais pelos tecidos dos organismos leva à preocupação acerca da possível transferência de produtos químicos associados aos plásticos, como bisfenol A (BPA), alquilfenóis e éteres difenílicos polibrominados (PBDEs), se tornando uma fonte potencial de bioacumulação (UNEP, 2016; GASSEL, ROCHMAN, 2019).

Como definido por GESAMP (2015), a amostragem biológica envolve, portanto, o exame e caracterização de fragmentos de plástico consumidos por esses animais, podendo esses polímeros estarem mascarados dentro do material biológico e nos tecidos.

Alguns estudos vêm investigando a presença de microplásticos em peixes (WAGNER *et al.*, 2017; KUMAR *et al.*, 2018; ROCHMAN *et al.*, 2014), invertebrados (DESFORGES *et al.*, 2015; FIGUEIREDO e VIANNA, 2018; SANTANA *et al.*, 2016; CLAESSENS *et al.*, 2013; DAWSON *et al.*, 2018; WATTS *et al.*, 2014) tartarugas (SCHUYLER *et al.*, 2016) e pássaros (ZHAO *et al.*, 2016).

O estudo realizado por Wagner *et al.* (2017) em amostras de peixes da família *Myctophidae* observaram a presença de microplásticos presentes em seus estômagos e que foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e micro-espectroscopia vibracional. O trato gastrointestinal foi dissolvido em solução de KOH a 10% e processado com extração ultra-sônica pulsada (PUE) posteriormente foi lavado e separou-se os materiais plásticos encontrados para análise. Obteve-se como resultado das 46 partículas analisadas por varredura de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), 20 foram identificadas como microplásticos, com o tamanho das partículas variando de 0,25 a 5,0 mm de materiais identificados nos tipos polietileno (PE), polipropileno (PP), mistura de copolímeros PE + PP e poliestireno (PS).

Digka *et al.*, (2018) estudaram mexilhões e peixes amostrados ao redor da ilha de Corfu, no mar Jônico do Norte na Grécia, dissecaram-se as glândulas digestivas e brânquias dos mexilhões, enquanto nos peixes foram dissecados o estômago e o intestino, digeriu-se a matéria orgânica com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e, posteriormente, aqueceram-se as amostras em béquer de vidro para eliminar o excesso de H_2O_2 , após esse processo foram diluídas com 100 mL de água purificada, agitadas e filtradas sob vácuo em filtros de fibra de vidro (1,2 μm). Os resíduos sólidos, retidos no filtro, foram examinados em estereomicroscópio observando-se a presença de itens semelhantes a microplásticos. Os materiais em questão foram submetidos a um espectrômetro Agilent Cary 630 FTIR com o auxílio de uma biblioteca de polímeros autogerada para confirmar a origem dos polímeros sintéticos. A abundância microplástica variou de 1,7 a 2 itens/indivíduo em mexilhões e de 1,5 a 1,9 itens/indivíduo em peixes, sendo o PE, o polímero mais comum encontrado.

3.2 Desreguladores endócrinos

Estudos evidenciam alterações qualitativas e quantitativas, referentes a substâncias introduzidas pela ação antrópica tanto nos mananciais de captação como na água de abastecimento público, no Brasil. Este aspecto, aliado ao descarte de esgoto bruto e a manutenção da tecnologia empregada nas estações de tratamento de água e esgoto, evidenciam a necessidade de políticas públicas voltadas à melhoria das condições de saneamento básico e ao desenvolvimento e implantação de novas tecnologias voltadas à eliminação de micropoluentes que são transferidos para a água potável (Sodré *et al.*, 2007; Neto e Sarcinelli, 2009, Marques *et al.*, 2007).

Os chamados micropoluentes são compostos orgânicos e inorgânicos que mesmo em baixas concentrações (da ordem de $\mu g.L^{-1}$ e $ng.L^{-1}$) apresentam risco potencial para a saúde humana e para o meio ambiente, englobando uma grande diversidade de compostos químicos naturais ou sintéticos, nos quais se incluem além dos fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios, agrotóxicos, os **plastificantes** (Cunha *et al.*, 2016).

Os micropoluentes possuem propriedades físico-químicas ditadas pelo seu tamanho pequeno, grande área de superfície, forma e composição química. O aumento da produção e utilização de nanomateriais levaram a necessidade de maiores informações sobre os potenciais impactos para a saúde humana e o ambiente (Farré *et al.*, 2011). Diversas agências de controle ambiental têm identificado um crescente número de micropoluentes que apresentam atividade de desregulador endócrino e estes poderão se tornar um dos maiores problemas de saúde pública (Costa *et al.*, 2014).

É importante destacar que todos os processos fisiológicos do corpo humano são

governados por dois sistemas: o nervoso e o endócrino. O primeiro controla os processos fisiológicos por meio de impulsos nervosos conduzidos por neurônios, enquanto que o segundo é responsável pelos mensageiros químicos, denominados hormônios, para mediar estes processos (Sodré *et al.*, 2007).

O sistema endócrino regula o metabolismo e o funcionamento do corpo. As glândulas endócrinas secretam hormônios que atuam sobre seus órgãos-alvo. Os hormônios da tireoide, por exemplo, são essenciais para o desenvolvimento do cérebro e metabolismo normal de todo o corpo (WHO, 2012a). Assim, os desreguladores endócrinos (DEs) são produtos químicos naturais ou sintéticos, responsáveis por causar alterações nas funções do sistema endócrino causando efeitos adversos à saúde do indivíduo. Alguns desreguladores endócrinos agem como "imitadores de hormônios", enquanto outros impedem que os hormônios naturais realizem suas funções (HORMONE HEALTH NETWORK, 2021; COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES - CEC, 2007).

Os desreguladores podem ser encontrados nas águas superficiais e subterrâneas, sedimentos marinhos, solo, lodo biológico das Estações de Tratamento de Efluentes, e até mesmo em água potável. Sendo, continuamente, introduzidos no ambiente em concentrações detectáveis, podem afetar a qualidade da água e o abastecimento público (BILA; DEZOTTI, 2007; SOUZA, 2011).

A investigação sobre os impactos da exposição a desreguladores endócrinos, identificou uma série de efeitos sobre o crescimento, desenvolvimento e reprodução em seres humanos e animais selvagens ao longo dos últimos anos (LUCKENBACH *et al.*, 2010). De acordo com a Organização Mundial da Saúde (WHO), efeitos adversos de DEs no tecido adiposo, nas glândulas suprarrenais e pâncreas têm sido foco principal das pesquisas (WHO, 2012a).

Para Sodré *et al.*, (2007) o interesse no estudo dos desreguladores endócrinos foi motivado a partir de observações sobre a ocorrência de anormalidades no sistema endócrino de animais no ambiente. Alterações crônicas no desenvolvimento e na reprodução de várias espécies têm sido atribuídas à presença de substâncias químicas, principalmente, em sistemas aquáticos naturais.

No caso dos seres humanos, sabe-se que a fase embrionária é muito mais suscetível à ação dos DEs em comparação ao indivíduo adulto (Sodré *et al.*, 2007). Uma publicação da Organização Mundial da Saúde intitulada "Possible developmental early effects of endocrine disrupters on child health" (WHO, 2012a) apresenta a compreensão dos possíveis efeitos dos desreguladores endócrinos na saúde infantil. O documento alerta ainda que alguns dos desreguladores endócrinos, como os bifenilos policlorados (PCBs) também têm efeitos

adversos no desenvolvimento neurocognitivo.

Pontelli *et al.*, (2016) identificaram que diversos estudos científicos sugerem a associação entre desreguladores endócrinos e obesidade em humanos. De acordo com os autores, vive-se um aumento da prevalência da obesidade em todo o mundo, fato considerado preocupante, tendo em vista seu potencial impacto no sistema de saúde, pois, as principais doenças crônicas como diabetes e doenças cardiovasculares, têm a obesidade como grande fator de risco.

De acordo com a OMS (WHO, 2012b), os produtos químicos sintéticos interferem no metabolismo, armazenamento de gordura, desenvolvimento ósseo e no sistema imunológico. Estima-se que 1,5 bilhão de adultos em todo o mundo estão acima do peso ou obesos e que a diabetes tipo 2 aumentou de 153 milhões para 347 milhões entre 1980 e 2008.

Costa *et al.*, (2014) investigaram os efeitos dos desreguladores endócrinos no desenvolvimento do trato reprodutivo feminino. Segundo os autores, DEs poderiam justificar o aumento na prevalência de algumas doenças não transmissíveis acima do esperado, como, por exemplo, obesidade, diabetes, doenças tireoidianas e alguns tipos de cânceres. Ressaltam ainda, que vários desreguladores endócrinos, como pesticidas, bisfenol A, ftalatos, dioxinas e fitoestrógenos, podem interagir com o sistema reprodutivo feminino e levar à desregulação endócrina.

Na pesquisa de Cunha *et al.*, (2016), destaca-se que o estrogênio sintético 17 α -etinilestradiol, principal componente utilizado em formulações de contraceptivos orais, tem sido apontado como um dos principais compostos responsáveis por provocar efeitos adversos no sistema endócrino de várias espécies.

Organismos aquáticos são alvos particularmente importantes, pois estão expostos, ao longo de toda sua vida, a compostos presentes em efluentes domésticos e industriais. Entre muitas espécies de peixes, o processo de feminilização, como malformação dos testículos ou peixes hermafroditas, foi observado a jusante de efluentes de esgotos municipais. Portanto, agentes químicos estrogênicos liberados por efluentes municipais lançados no meio aquático podem causar respostas biológicas anormais em espécies expostas (Al-Ansari *et al.*, 2010).

Luckenbach *et al.*, (2010), estudaram os potenciais efeitos dos compostos desreguladores endócrinos em populações de bivalves na baía de Chesapeake. Uma menor quantidade de estudos tem abordado os efeitos da exposição de moluscos bivalves a desreguladores endócrinos, mas há evidências de várias espécies que uma série destes compostos pode afetar a determinação do sexo, desenvolvimento gonadal e gametas, viabilidade e função de ovos e espermatozóides e desenvolvimento de larvas. Os efeitos intergeracionais, nos quais a exposição de uma geração a DEs reduz a sobrevivência de

larvas na próxima geração também foram observados.

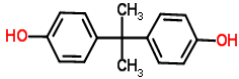
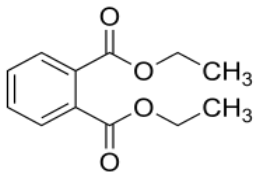
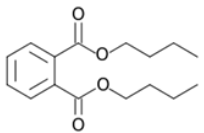
O documento “State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012” (WHO, 2012b), preparado por um grupo de especialistas do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente e da Organização Mundial da Saúde, elucida as principais preocupações quanto aos desreguladores endócrinos, como por exemplo: doenças e distúrbios relacionados ao sistema endócrino estão crescendo; distúrbios neurocomportamentais associados à tireóide; taxas globais de câncer (mama, endométrio, ovário, próstata, testicular e tireóide) têm aumentado ao longo dos últimos 40-50 anos; a prevalência de obesidade e diabetes tipo 2 aumentou nos últimos 40 anos.

A utilização de substâncias químicas de diversas fontes vem aumentando gradualmente. Estas, possuem a capacidade de bioacumular em seres vivos e de ter permanência em um ambiente por longos períodos de tempo (VETTORELLO *et al.*, 2017). Cerca de 800 substâncias químicas são interferentes ou suspeitas de interferir no sistema endócrino. Contudo, apenas uma pequena parcela de compostos químicos foi investigada em testes e identificado seus efeitos endócrinos nos organismos (WHO, 2012b).

Dentre os compostos que podem agir de forma negativa no sistema hormonal de seres vivos, estão as substâncias com propriedades plastificantes que são largamente utilizadas no incremento de materiais poliméricos, proporcionando assim flexibilidade aos mesmos e facilitando sua fabricação (SOUZA, 2012). Vale ressaltar que a ampla produção de polímeros no Brasil ocupa a quarta posição entre os países que mais gera lixo plástico no mundo, cerca de 11,3 milhões de toneladas por ano (World Wide Fund for Nature - WWF, 2019).

Existem diversos compostos químicos que se encaixam nessas descrições e se classificam como desreguladores endócrinos. Nesta pesquisa, será investigada a presença de três plastificantes desreguladores endócrinos em água: bisfenol A, dietilftalato e dibutilftalato. Suas principais informações estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Desreguladores endócrinos, objeto de estudo nesta pesquisa e seus respectivos CAS number, estrutura e fórmula molecular, massa molar e aplicação

Classe	Nome	CAS-No	Estrutura molecular	Fórmula molecular	Massa Molar (g/mol)	Aplicação
Plastificantes	Bisfenol A	80-05-7		C ₁₅ H ₁₆ O ₂	228,29	Latas de alimentos, compostos de policarbonato e resina epóxi.. Utilizado em cosmético como solvente para perfumes; base de detergente e em sprays de aerossol; presente na composição de medicamentos
	Dietilftalato	84-66-2		C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222,24	
	Dibutilftalato	84-74-2		C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278,34	Aditivo em adesivos e tintas de impressão; ectoparasitíca; cosmético (esmaltes).

Fonte: Elaborado pela autora (ANVISA, 2017; CHEMSPIDER, 2017; PUBCHEM, 2017).

A escolha destes compostos justifica-se por serem substâncias sintéticas amplamente utilizadas como plastificantes, dentre outras aplicações descritas na Tabela 1 e assim, a sua presença no ambiente, pode constituir-se em um indicador de contaminação antrópica.

O bisfenol A (BPA) é um dos compostos químicos de maior produção mundial, utilizado na produção de plásticos que cobrem a superfície interna de latas de alimentos, compostos de policarbonato e resina epóxi. Após o processo de polimerização, algumas moléculas de BPA permanecem livres, podendo contaminar os alimentos e bebidas contidos nesses recipientes (COSTA *et al.*, 2014; ALAMMARI *et al.*, 2020).

Além de ser um plastificante com presença comumente observada no meio ambiente, o bisfenol A é associado a diversos problemas de saúde como, câncer, infertilidade, obesidade, doenças cardiovasculares, diabetes, asma e doenças neurodegenerativas (CATENZA *et al.*, 2021; MOON *et al.*, 2020; LEE *et al.*, 2021).

Os ésteres de ácidos ftálicos (PAEs), ou ftalatos, são substâncias sintéticas e um grupo conhecido de aditivos e plastificantes, são amplamente aplicados em produtos cosméticos, tapetes, pílulas farmacêuticas e materiais plásticos em geral com o objetivo de modificar sua flexibilidade e durabilidade. Por conta das moléculas de PAEs serem aditivos nesses polímeros, esses conseguem migrar da embalagem para o produto alimentício, portanto,

poluentes comumente presentes no meio ambiente (DOBARADARAN *et al.*, 2020; SALAZAR-BELTRÁN *et al.*, 2018).

Dentro do grupo dos ftalatos, tem-se o dibutilftalato (DBP), que é um líquido oleoso incolor a amarelo, com uma produção entre 1 milhão e 10 milhões de libras nos Estados Unidos (EPA, 2020). Também está presente em materiais como recipientes alimentícios, brinquedos, aparelhos médicos, cosméticos e outros produtos de higiene pessoal (DENG *et al.*, 2018).

A maior fonte de exposição ao dibutilftalato vem dos alimentos, possivelmente peixes e frutos do mar; níveis em peixes variou de 78 a 200 ppb e 3,3 a 5,7 (ng / m³) foram detectados no ar perto cidade de Nova York. Em alguns suprimentos de água potável os níveis variam de 0,1 a 5 ppb (EPA, 2021).

Esse é um composto conhecido por causar problemas de fertilidade em homens e mulheres, e estudos realizados demonstraram que pacientes com síndrome dos ovários policísticos, apresentaram níveis significativamente mais altos de dietilftalato (DEP) e DBP do que aqueles em seu grupo controle (TU *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2011).

O dietilftalato (DEP) é um ftalato de cadeia curta e baixo peso molecular, assim como o DBP, e são encontrados em produtos de cuidados pessoais, medicamentos, certos suplementos dietéticos, adesivos, e tintas de impressão (SAKHI *et al.*, 2014). Esse composto foi associado em diferentes estudos a efeitos adversos no processo reprodutivo, incluindo aborto espontâneo, nascimento prematuro, e problemas no desenvolvimento puberal (RADKE *et al.*, 2019). Além desses efeitos, um estudo conduzido em Taiwan por Wang *et al.*, (2020), apresentou resultados positivos associando o nível de DEP com a diminuição dos valores de testes de função pulmonar.

Por conta dos efeitos adversos relacionados aos desreguladores endócrinos utilizados atualmente, a Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar (EFSA) European Food Safety Authority – especifica valores de ingestão diária tolerável (TDI) para alguns desses compostos, como o DBP e o BPA que são de 50 e 4 µg/kg/peso corporal/dia, respectivamente. (EFSA, 2015; EFSA, 2019).

Dibutil ftalato e dietilftalato são dois dos 20 produtos químicos designados como uma substância de alta prioridade para avaliação de risco segundo o TSCA (84 FR 71924, 30 de dezembro de 2019 - EPA, 2021).

3.2.1 Determinação dos plastificantes desreguladores endócrinos em água superficial

A investigação de micropoluentes em matrizes ambientais envolve etapas de preparo

de amostras por serem consideradas complexas, assim, os métodos de extração são utilizados para melhorar a sensibilidade da metodologia analítica. O termo extração é a separação de um ou mais componentes de uma mistura mediante solventes apropriados (PRIEGO-CAPOTE *et al.*, 2004).

Para análise de uma amostra por cromatografia líquida, por exemplo, normalmente é necessário realizar uma extração e purificação antes do procedimento. Os métodos comumente empregados, são: extração líquida pressurizada; extração em fase sólida; extração assistida por ultrassom e extração por soxhlet.

A extração em fase sólida (SPE) ou extração líquido-sólido, como também é conhecida, utiliza-se uma amostra líquida ou gasosa em contato com uma fase sólida ou sorvente, onde o analito é seletivamente adsorvido na superfície da fase sólida. Esta fase por sua vez, é então separada da solução e outros solventes (líquidos ou gases) adicionados. O primeiro solvente utilizado é para remover possíveis componentes da matriz adsorvidos; eventualmente um solvente de eluição é colocado em contato com o sorvente para seletivamente desorver o analito (DEAN, 1998; QUINETE, 2005).

O procedimento de extração de SPE consiste basicamente em quatro etapas distintas: condicionamento da coluna, carregamento da amostra, lavagem e eluição. A eluição que é crucial para garantir a recuperação do analito. Assim, as condições de carga e eluição foram sistematicamente investigadas e a SPE foi desenvolvida como uma alternativa à extração líquido-líquido devido à sua eficácia, simplicidade, menor consumo de reagente orgânico e fácil de isolar e concentrar a amostra (FANG *et al.*, 2014).

A extração em fase sólida (SPE) na sua forma mais comum emprega sorventes, recheados em cartuchos, nas formas de barril ou seringa contendo cerca de 50 a 500 mg de sorvente, com 40 a 60 μm de tamanho de partícula, fixado no tubo por meio de dois filtros de tamanho de poros de 20 μm . A amostra, contendo o analito de interesse, é colocada no topo do cartucho e aspirada com pequeno vácuo ou pressionada levemente com uma seringa ou gás, de forma a penetrar no cartucho, onde a amostra passa por uma purificação para depois ser eluída (JARDIM, 2010).

A SPE quando utilizada em amostras ambientais serve para pré-concentração de amostras de água e também é geralmente usada na etapa de extração de matrizes ambientais complexas, além de clean-up para as mesmas. Para amostra de sedimentos WANG *et al.*, (2017) repetiram o procedimento de extração por uma ou duas vezes com 10 mL de solvente orgânico de cada vez, os extratos obtidos foram combinados em conjunto e diluídos com água purificada até 500 mL, após foi passado através de um cartucho de SPE,

que foi pré-condicionado com 10 mL de metanol e 10 mL de água sucessivamente. Com isso, lavou-se o cartucho com 10 mL de metanol a 5% / água, e os compostos alvo foram eluídos com 10 mL de solvente orgânico. O eluato então foi evaporado até à secura e depois foi sujeito a derivatização seguindo os procedimentos descritos como se segue.

A pesquisa de Avar *et al.*, (2016) procedeu a extração em fase sólida de acordo como método realizado anteriormente. Os cartuchos de SPE foram condicionados com 15 mL de metanol e equilibrados com 20 mL de água de grau LC-MS. Em seguida, carregou-se 1000 mL de amostra, lavou-se o cartucho com 20 mL de água de grau LC-MS e foram eluídos com 15 mL de metanol após concentrou-as à secura com um evaporador rotativo a 35°C e depois dissolvidas em metanol (3 x 200 µL) e transferidas para tubos Eppendorf.

Para a eficiência da SPE relaciona-se vários parâmetros, dentre estes estão os tipos de cartuchos, normalmente é usado o C18, porém há também o HLB, Cleanert PEP e PWAX. Também se verifica as propriedades e volume de solventes de eluição. Para a análise de bisfenol A, o cartucho C18 SPE proporciona as melhores eficiências de extração, isso devido ao grupo funcional de octadecil em cartucho C18, que tem um alto teor de carbono e proporciona fortes interações hidrofóbicas (WANG *et al.*, 2017). Essa é uma técnica versátil muito utilizada devido à sua simplicidade de operação, baixo custo de instrumentação, alta seletividade, baixo consumo de reagentes e fácil automação.

A Extração em fase sólida (SPE) será a técnica abordada nesta pesquisa para a análise de bisfenol A, dietilftalato e dibutilftalato em amostras de água. Esta técnica de extração é mais utilizada em amostras líquidas, contribuindo para vários estudos por sua versatilidade. A versatilidade do método se deve à disponibilidade de diferentes solventes e protocolos a serem utilizados, que estão diretamente ligados a natureza do composto a ser extraído (FONTANALS *et al.*, 2019).

Esta técnica possui vantagens sobre a extração líquido-líquido convencional (LLE), a exemplo de fatores de enriquecimento, procedimento rápido e menor consumo de solvente orgânico (NOURI *et al.*, 2020). O processo de SPE é aplicado em vários estudos envolvendo desreguladores endócrinos, com variações na metodologia aplicada, de acordo com o composto alvo.

Um estudo dirigido por AlAmmari, Khan e Aqel (2020), procurou investigar a presença do bisfenol A (BPA) em amostras de água comercializadas em garrafas de polietileno tereftalato (PET) e de vidro. Para isso foi utilizado um método aprimorado baseado em SPE, e espectrometria de massa em cromatografia líquida de alta performance (UPLC-MS/MS), onde as amostras foram colocadas em uma coluna de extração (Extrelut NT20), ligada ao

cartucho SPE Bond Elut C18, esta foi pré-condicionada com água ultrapura e metanol (5 mL de cada), e as amostras foram passadas com fluxo de 1 mL.min⁻¹. Após esse processo a coluna C18 foi lavada com 10 mL de solução 50% metanol/50% água, seguido de secagem a vácuo. A eluição foi realizada utilizando 6 mL de mistura de 98% metanol/2% amônia, e o extrato foi seco com gás nitrogênio seguido de dissolução com 1 mL de mistura de metanol (50%) e água (50%). A amostra foi submetida a agitação por vórtice e filtrada através de filtros PVDF de tamanho de poro de 0,22 µm e depois colocadas em frasco apropriados para análises no cromatógrafo UPLC-MS/MS. Obtendo-se valores de recuperação entre 96,81% e 99,77% em ambos os tipos de amostras.

Outro estudo realizado por Barciela-Alonso, Otero-Lavandeira e Bermejo-Barrera (2017), procurou desenvolver um método para determinação de ftalatos, sendo esses, dibutilftalato (DBP), butil benzil ftalato (BBP), dietilftalato (DEP) e dimetilftalato (DMP) em amostras de água e vinho. Para isso foi realizado o processo de pré-concentração com SPE em coluna, preenchendo uma seringa de vidro com 200 mg de absorventes de polímeros de impressão molecular (MIP) ou polímeros não impressos (NIP), sendo MIP uma técnica de preparação de polímeros capazes de reconhecer e se ligar ao material molecular desejado apresentado assim seletividade e alta afinidade (JIANG et al., 2007). Este foi então condicionado com 15 mL de metanol e 15 mL de água ultrapura, e posteriormente, com 25 mL da amostra de água a um fluxo de 1 mL.min⁻¹. Após o processo, o cartucho foi lavado com 1 mL de acetonitrila:metanol (1:1), e foi realizada eluição com 4 mL de metanol. As amostras tratadas foram analisadas por cromatografia líquida (HPLC-ESI-MS), e a recuperação obtida foi entre 94% e 96%.

Em contrapartida, Otomo (2015) buscou determinar a presença de interferentes endócrinos em amostras de água da represa Guarapiranga, reservatório que abastece a região metropolitana de São Paulo. Na metodologia aplicada, as amostras utilizadas foram acidificadas com ácido clorídrico (HCl) diluído na proporção de 1:1 (v/v) até obter pH 3. No processo de SPE, os cartuchos foram condicionados com 5 mL de metanol (MeOH) e, posteriormente, 5 mL de MeOH/H₂O ultrapura (pH 3) (1:9 v/v). Foi passado um volume de 1 L de amostra a um fluxo de 6 mL.min⁻¹, e após o processo ser finalizado, os cartuchos foram lavados com 5 mL de MeOH/H₂O ultrapura (1:9 v/v), e esses foram levados a centrífuga por 20 min a 2500 rotações por minuto.

Ainda no estudo de Otomo (2015), o processo de eluição foi realizado com 5 mL de diclorometano e metanol (DCM/MeOH) (6:4 v/v) duas vezes, em sequência, e o líquido foi transferido para um vial e evaporado com nitrogênio. Ao vial foi adicionado 100 µL de derivatizante N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida/Cloreto de trimetilsililo (BSTFA/TMCS),

que posteriormente foi aquecido a 100°C durante meia hora e depois de resfriado, este foi avolumado com DCM até 1 mL.

Dentre as técnicas instrumentais disponíveis para a quantificação dos plastificantes desreguladores endócrinos em amostras ambientais, a cromatografia é, sem dúvida, a principal delas. A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) é uma das principais técnicas utilizadas na análise de compostos não voláteis e/ou termicamente instáveis (Lanças 2013).

A cromatografia líquida em coluna é uma técnica empregada e muito utilizada para isolamento de produtos naturais e purificação de produtos de reações químicas. As fases estacionárias mais usadas são sílica e alumina, porém, estes adsorventes podem servir simplesmente como suporte para uma fase estacionária líquida. As fases estacionárias sólidas levam à separação por adsorção e fases estacionárias líquidas por partição. O uso de solvente deve ser contínuo, e os diferentes componentes da mistura se movem com velocidades diferentes dependendo de sua afinidade relativa pelo adsorvente e também pelo eluente. Assim, a capacidade de um determinado eluente em arrastar um composto adsorvido na coluna depende da polaridade do solvente com relação a amostra (DEGANI *et al.*, 1998; FOGAÇA, 2016).

Apesar de ser uma excelente técnica de separação, a HPLC necessita de uma técnica confirmatória quando a análise qualitativa (confirmação da identidade química) é também necessária. Dentre as várias opções existentes no momento, a espectrometria de massas (MS) é a técnica que melhor fornece as informações estruturais necessárias. O acoplamento entre estas duas técnicas dá origem a uma ferramenta analítica versátil e de grande potencial na análise qualitativa e quantitativa: a LC/MS (cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas) (LANÇAS, 2013).

A cromatografia líquida de alta performance acoplada à espectrometria de massas é utilizada para identificação, quantificação e separação de diferentes compostos em uma mistura (RATHORE; JOSHI, 2018).

A aplicabilidade da associação entre essas duas técnicas permitiu diversos estudos na área dos desreguladores endócrinos, a exemplo disso o estudo dirigido por AlAmmari, Khan e Aqel (2020) que conduziram a investigação da presença do BPA em amostras de água comercializadas em garrafas de polietileno tereftalato (PET) e de vidro por meio de SPE e cromatografia líquida de ultra performance (UPLC-MS/MS), obtendo recuperações entre 96,81% e 99,77%.

Em outra pesquisa conduzida por Goeury *et al.*, (2019), os autores buscaram verificar

em água da torneira, água superficial e efluente e afluente de água residual a presença de BPA e 13 outros hormônios, sendo esses, testosterona, progesterona, medroxiprogesterona, levonorgestrel, noretina-drone, androstenediona, estrona, β -estradiol, α -estradiol, equilina, equilenina, etinilestradiol e estriol. Para isso, aplicaram uma metodologia alternativa que satisfizesse os requisitos do Método 539.1 da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, aplicando SPE acoplada on-line à espectrometria de massa em tandem de cromatografia líquida de ultra-alta performance (UHPLC-MS/MS), obtendo eficiências entre 64% e 79% e coeficiente de determinação (R^2) > 0,9980.

A pesquisa de Avar *et al.*, (2016) procedeu a extração condicionando cartuchos SPE com 15 mL de metanol e 20 mL de água. Em seguida, carregou-se 1000 mL de amostra, lavou-se o cartucho com 20 mL de água e foram eluídos com 15 mL de metanol, concentrando a amostra por meio de um evaporador rotativo a 35°C e depois dissolvidas em metanol (3 x 200 μ L) e transferidas para tubos Eppendorf.

Outro estudo realizado por Barciela-Alonso *et al.*, (2017), procurou desenvolver um método para determinação de ftalatos, sendo esses, dibutilftalato (DBP), butil benzil ftalato (BBP), dietilftalato (DEP) e dimetilftalato (DMP) em amostras de água e vinho. Para isso foi realizado o processo de pré-concentração com SPE em coluna, preenchendo uma seringa de vidro com 200 mg de absorventes de polímeros de impressão molecular (MIP). O condicionamento foi realizado utilizando 15 mL de metanol e 15 mL de água ultrapura e, posteriormente, com 25 mL da amostra de água a um fluxo de 1 mL.min⁻¹. Após o processo, o cartucho foi lavado com 1 mL de acetonitrila:metanol (1:1), e foi realizada eluição com 4 mL de metanol. As amostras tratadas foram analisadas por cromatografia líquida e espectrometria de massas (HPLC-ESI-MS), e a recuperação obtida foi entre 94% e 96%.

Otomo (2015) buscou determinar a presença de desreguladores endócrinos e marcadores de atividades antrópicas em amostras de água da represa Guarapiranga, reservatório que abastece a região metropolitana de São Paulo. Na metodologia aplicada de SPE-GC/MS, as amostras utilizadas foram acidificadas com ácido clorídrico (HCl) diluído na proporção de 1:1 (v/v) até obter pH 3. No processo de SPE, os cartuchos foram condicionados com 5 mL de metanol (MeOH) e, posteriormente, 5 mL de MeOH/H₂O ultrapura (pH 3) (1:9 v/v). Foi passado um volume de 1 L de amostra a um fluxo de 6 mL.min⁻¹, e após o processo ser finalizado, os cartuchos foram lavados com 5 mL de MeOH/H₂O ultrapura (1:9 v/v), e esses foram levados a centrífuga por 20 min a 2500 rotações por minuto.

Ainda no estudo de Otomo (2015), o processo de eluição foi realizado com 5 mL de diclorometano e metanol (DCM/MeOH) (6:4 v/v) duas vezes, em sequência, e o líquido foi

transferido para um vial e evaporado com nitrogênio. Ao vial foi adicionado 100 µL de derivatizante N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida/Cloreto de trimetilsililo (BSTFA/TMCS), que posteriormente foi aquecido a 100°C durante meia hora e depois de resfriado, este foi avolumado com DCM até 1 mL.

A Tabela 2 mostra um resumo de exemplos de metodologias analíticas de identificação de micropoluentes desreguladores endócrinos em diferentes matrizes.

Tabela 2. Metodologias analíticas de identificação de micropoluentes desreguladores endócrinos, descritas por diferentes autores.

Amostra	Compostos	Técnica e método analítico	Fonte
Água superficial	Bisfenol A, etinilestradiol, dietilftalato	LC- ION TRAP TOF Volume de injeção: 5 µl; fluxo: 0,2 mL.min ⁻¹ Coluna: C18; Tempo de corrida: 35 min; Temperatura forno: 40°C Fase móvel: água (a) e Metanol (b) Fonte: ESI; Temperatura: 200 °C; dry gas: 100 kPa Gas nebulizador: 1,5 L/min	Moreira <i>et al.</i> , (2011)
Água potável Refrigerantes, leite em pó	Ftalatos e bisfenol A, melamina, bis(2-etilhexil),	TQ- ESI-MS Volume de injeção: 25 µL; coluna: C8 Temperatura: 50°C; Temperatura: 350°C Gas flow: 10 mL.min ⁻¹	Khedr <i>et al.</i> , (2013)
Água superficial	17 β-estradiol, 17 α- etinilestradiol	LC-MS/MS Fluxo: 0,4 mL.min ⁻¹ Coluna: C18 Trun: 10-15 min; temperatura: 30°C Fase móvel: ácido fórmico em água (a) ácido fórmico em acetonitrila (b)	Avar <i>et al.</i> , (2016)
Água superficial	17 β-estradiol, 17 α- etinilestradiol e 4- nonifenol	LC/ MS-ESI-TOF Volume de injeção: 5 µl; fluxo: 0,2 mL/min Coluna: C18 Fase móvel: metanol e água	Moreira <i>et al.</i> , (2009)
Água e sedimentos de reservatório	Cafeína, hormônios estrona, 17 β- estradiol, 17 α-etinilestradiol	LC Detector: DAD Volume de injeção: 20 µL; fluxo: 1 a 2 mL.min ⁻¹ Coluna: C18; temperatura forno: 35°C Fase móvel: acetonitrila, água acidificada	Silva <i>et al.</i> , (2016)
Água, sedimentos e biota	17β-estradiol, estrona, bisfenol-a ; 17α- etinilestradiol, etc.	HPLC-ESI-MS Fluxo: 500 µL Coluna: C18	Pojana <i>et al.</i> , (2007)
Costa atlântica e golfo	Alquilfenóis e bisfenol a	LC-MS	Salgueiro-Gonzales <i>et al.</i> , (2015)
Água engarrafada em politereftalato de etileno (PET) Arábia Saudita	Bisfenol A	UPLC-MS/MS Coluna: C18 de fase reversa Fase móvel: metanol e água Volume de injeção: 5 µL Fonte: ESI	Alammari <i>et al.</i> , (2020)
Águas de torneira, superficial e residual Canadá	Hormônios desreguladores endócrinos prioritários da agência de proteção ambiental e do bisfenol a na torneira, superfície e águas residuais	LC-MS/MS Fase móvel: água e metanol e solução aquosa de fluoreto de amônio (NH ₄ F), modo gradiente Tempo de corrida: 15,5 min.	Goeury <i>et al.</i> , (2019)
Água estuarina de superfície – Malásia	Multi-classes de compostos desreguladores endócrinos	LC-MS/MS Colunas C18 Fases móveis: ácido acético 0,2% em água ultrapura, e metanol; Fluxo: 0,30 mL.min ⁻¹ e 0,35 mL.min ⁻¹ . Volume de injeção: 10 mL.	Ismail <i>et al.</i> , (2019)

3.3 Bacia hidrográfica do rio São Francisco

O São Francisco é um dos mais importantes rios, passa por sete unidades de federação e 505 municípios. Sua bacia hidrográfica possui uma área de drenagem de 639.219 km² e vazão média de 2.850 m³/s. O rio São Francisco é dividido em quatro trechos de fisiografia distinta: alto, médio, sub-médio e baixo São Francisco (Figura 6). O estado de Sergipe está inserido na subdivisão do Baixo São Francisco, que abrange partes das regiões do Semiárido, Agreste e da Zona da Mata. O trecho referente ao estado de Sergipe e que corresponde à bacia Hidrográfica do rio São Francisco ocupa uma extensão de 7.284,96 km² (NASCIMENTO, 2013) e concentra aproximadamente 16,5% da população do estado de Sergipe (SERGIPE, 2011).

A vegetação que é predominante na região do Baixo São Francisco é a caatinga, ocorrendo também outras tipologias de vegetação como manguezais e restingas até a região da sua Foz (FERREIRA *et al.*, 2011). Na área da bacia, existe Reserva Biológica Santa Isabel, localizada na faixa litorânea norte de Sergipe, entre a Foz do São Francisco e a Foz do rio Japarutuba de domínio Federal (SERGIPE, 2011) e a Área de Proteção Ambiental Litoral Norte situada nos municípios de Pirambu, Japoatã, Pacatuba, Ilha das Flores e Brejo Grande (SERGIPE, 2004).

O sistema estuarino do rio São Francisco está localizado no limite dos Estados de Sergipe e Alagoas (10° 30' 27"S, 36° 23' 45"W), onde, o clima nesta região é tropical semi-úmido com uma temperatura média anual de 25°C, com duas estações: uma chuvosa, entre abril e agosto, e outra seca, entre setembro e março. De acordo com o sistema de classificação de clima de Köppen, clima tropical seco e seco (Aw). A área está sujeita a uma amplitude da maré média (entre 2 e 4 m) com marés semi-diurnas (duas marés altas e duas marés baixas). O solo predominante é o Podzólico Vermelho Amarelo (Argissolo 1) (MEDEIROS, 2003; SEMENSATTO, 2004; SANTOS, 2014).

¹ Compreende solos constituídos por material mineral, que têm como características diferenciais a presença de horizonte B textural de argila de atividade baixa, ou alta conjugada com saturação por bases baixa ou caráter alítico. O horizonte B textural (Bt) encontra-se imediatamente abaixo de qualquer tipo de horizonte superficial, exceto o hístico, sem apresentar, contudo, os requisitos estabelecidos para serem enquadrados nas classes dos Luvisolos, Planossolos, Plintossolos ou Gleissolos (EMBRAPA, 2006).

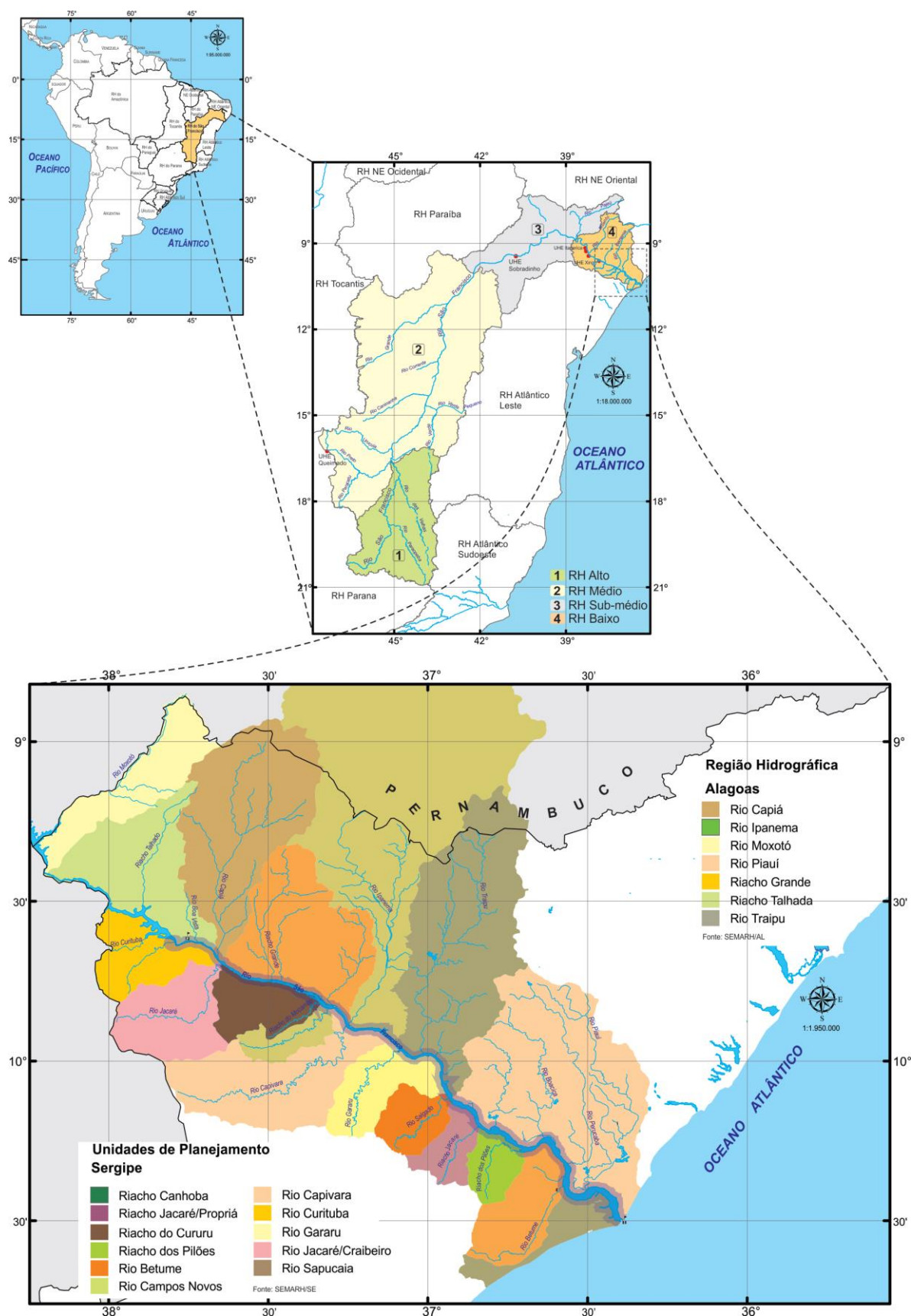


Figura 6. Localização e subdivisões fisiográficas e unidades de planejamento do Baixo São Francisco. Fonte: NASCIMENTO (2013)

A região da foz do rio São Francisco possui recursos naturais, econômicos, turísticos e importância social. As suas águas são utilizadas para atividades como agricultura, aquicultura, navegação e pesca. O processo de ocupação do solo no estado de Sergipe nas áreas que margeiam o rio São Francisco, ocorreu através da construção das cidades ribeirinhas, desmatamento de forma indiscriminada para o uso com agricultura e pecuária, construção da hidrelétrica de Xingó e de rodovias que interligam os municípios, todos estes fatores acabaram por ocasionar um processo de degradação ambiental (FERREIRA *et al.*, 2011). O uso da terra na região, está descrito na Tabela 3.

Tabela 3. Unidades do uso da terra inseridas na Foz do rio São Francisco

Uso da terra	Área na bacia (km²)
Floresta estacional	3,84
Floresta ombrófila	106,12
Mata ciliar	13,69
Manguezal	33,76
Dunas e areal	57,35
Vegetação de restinga	224,39
Área embrejada	91,34
Cultivos agrícolas/ solos expostos	639,33
Pastagem	691,01
Área industrial	1,89
Sede municipal	3,339
Povoado/distrito	0,84
Corpos d'água	31,25
Área drenada	2,25

Fonte: Adaptado de AGB Peixe Vivo (2015)

Destaca-se que a vegetação ciliar é o recurso mais afetado, apresentando uma fisionomia bastante modificada em todo o seu trecho no baixo curso, desde Canindé do São Francisco até a sua Foz, no município de Brejo Grande (FERREIRA *et al.*, 2011).

De acordo com Fontes (2011) o baixo curso do rio São Francisco vem sofrendo uma série de ajustes morfohidráulicos como respostas aos impactos diretos promovidos pelas grandes barragens, que, na medida em que estabeleceram um novo regime hidrosedimentológico e induziram um novo comportamento morfodinâmico para o rio, podem ser consideradas como as responsáveis primárias pela erosão marginal acelerada, disseminação de focos erosivos no baixo curso do rio e na sua foz e o aparecimento de inúmeros bancos de areia na calha do rio.

Na Tabela 4 pode-se observar os 17 municípios sergipanos que estão totalmente ou parcialmente inseridos na unidade da Foz do rio São Francisco e suas respectivas áreas inseridas na região. Estes municípios são praticamente dependentes das atividades da agropecuária, com diferentes culturas, porém com o predomínio da cana de açúcar (AGB Peixe Vivo, 2015).

Tabela 4. Municípios sergipanos inseridos na Foz do rio São Francisco e respectiva população total (hab).

	MUNICÍPIO	PARTICIPAÇÃO NA BACIA	ÁREA NA FOZ (KM²)	POPULAÇÃO TOTAL
1	Amparo do São Francisco	Parcial	5,73	2.374
2	Aquidabã	Parcial	39,77	20.066
3	Brejo Grande	Total	148,74	8.353
4	Canhoba	Total	1,90	4.003
5	Cedro de São João	Total	77,26	5.913
6	Ilha das Flores	Total	56,70	8.521
7	Japaratuba	Parcial	97,41	19.067
8	Japoatã	Total	413,39	12.947
9	Malhada dos Bois	Parcial	62,94	3.456
10	Muribeca	Parcial	28,32	7.625
11	Neópolis	Total	260,00	18.964
12	Pacatuba	Total	377,01	13.137
13	Pirambu	Parcial	67,58	9.359
14	Propriá	Total	94,78	29.655
15	Santana do São Francisco	Total	41,21	7.038
16	São Francisco	Total	82,36	3.393
17	Telha	Total	22,37	2.957

Fonte: Adaptado de AGB Peixe Vivo (2015); IBGE (2020)

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área de Estudo

Os municípios escolhidos para a realização desta pesquisa foram Brejo Grande, Pacatuba, Santana de São Francisco e Propriá. A Tabela 5 traz uma descrição detalhada dos pontos selecionados para a pesquisa com as respectivas coordenadas geográficas e na Figura 7 pode-se observar o mapa e as imagens de satélite dos locais de coleta.

Tabela 5. Identificação das estações de coleta e análise com as respectivas coordenadas geográficas

Código	Município	Descrição	Tipo de amostra	Coordenadas WGS 84 UTM
PR1	Propriá	Rio São Francisco - Próximo ao atracadouro dos barcos; Há lançamento de efluentes	- Água superficial - Microplásticos na água do rio	0738905; 8870269
PR2	Propriá	Rio São Francisco - Saída da cidade, após a ponte	- Água superficial - Microplásticos na água do rio	0736810; 8871007
SF	Santana de São Francisco	Rio São Francisco - Povoado Saúde	-Água superficial - Microplásticos na água do rio	0759784; 8865533
BG	Brejo Grande	Rio Parapuca – braço do rio São Francisco Povoado Carapitanga	- Água superficial - Microplásticos na água do rio - Microplásticos na areia da praia	0774893; 8834458 0766325 8830895
PM	Pacatuba	Rio Parapuca – braço do rio São Francisco Povoado Ponta dos Mangues	- Água superficial - Microplásticos na água do rio - Microplásticos na areia da praia	0766083; 8831891

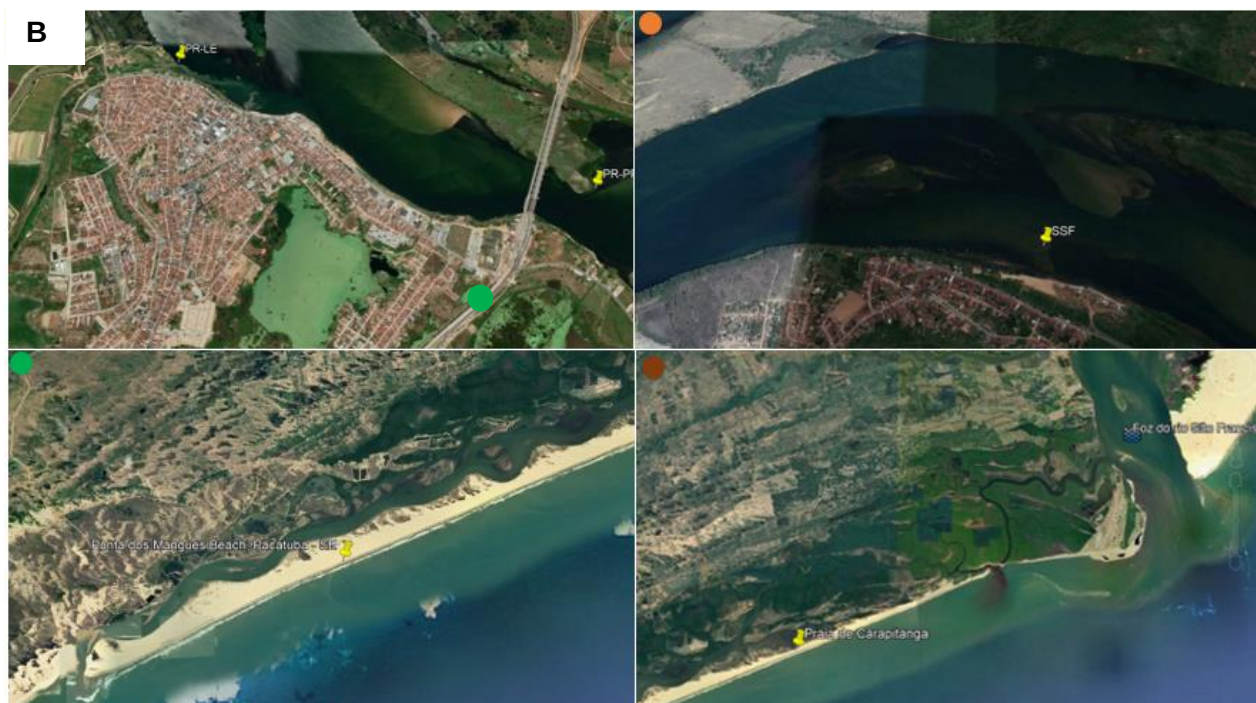
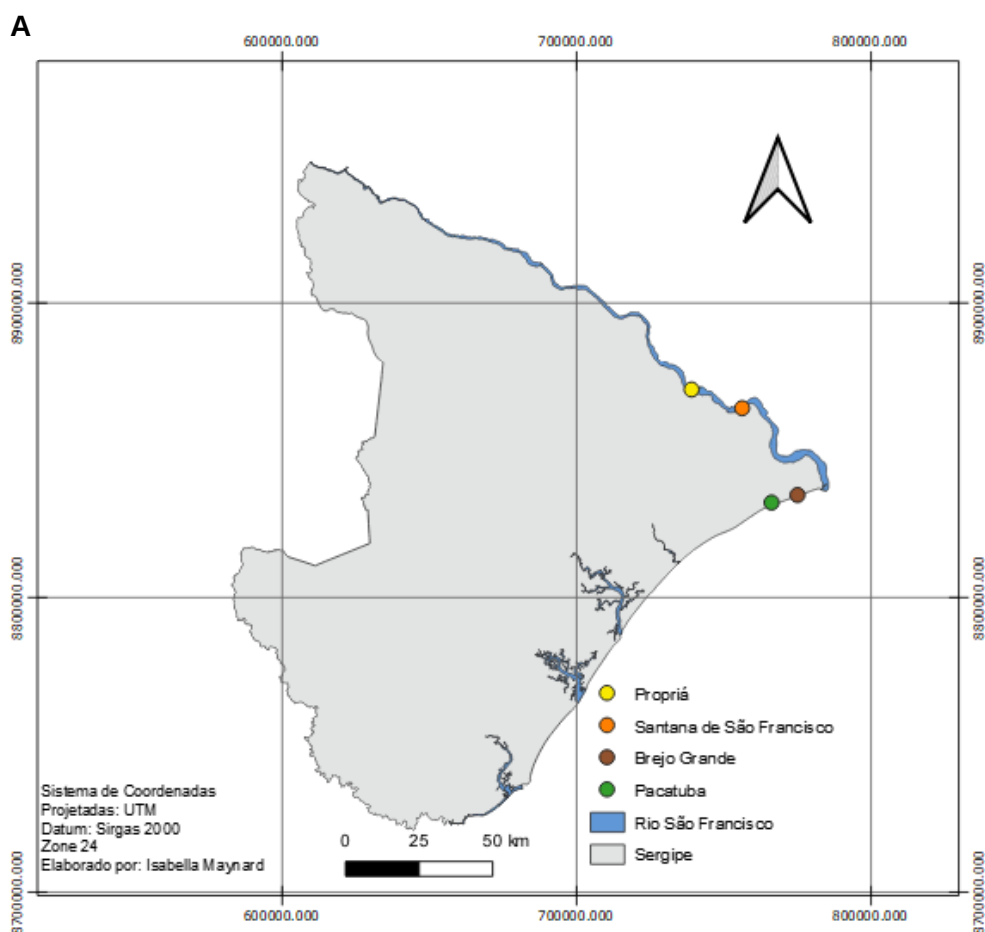


Figura 7- A. Mapa do estado de Sergipe com os municípios integrantes desta pesquisa e o estuário do rio São Francisco B. Pontos de amostragem: em amarelo, Propriá, próximo a sede municipal, onde existe o descarte de efluentes domésticos, macrófitas, e resíduos sólidos as margens do rio São Francisco; e Propriá, ponto a jusante da concentração urbana. Em laranja, rio São Francisco, no povoado Saúde, Santana de São Francisco; em verde, rio Parapuca, povoado Ponta dos Mangues, Pacatuba; e em marrom, cultivo de ostras na Ilha do Funil, rio Parapuca, município de Brejo Grande.

A escolha do município de Propriá justifica-se pelo fato de ser o município com maior população na área da foz (AGB Peixe Vivo, 2015; IBGE, 2018), com possíveis impactos da urbanização às margens do rio. Brejo Grande e Pacatuba estão mais próximos da foz e situados em áreas protegidas. Já o município de Santana de São Francisco, por ser um ponto a jusante de Propriá e intermediário entre a área urbanizada e a área rural e situado em uma área sinuosa do rio.]

O município de Propriá possui clima seco a semiárido, vegetação de cerrado e caatinga e é banhado, principalmente, pelo rio São Francisco, essencial para as atividades econômicas desenvolvidas no município, com destaque para pesca, rizicultura e turismo (SERGIPE, 2014). A escolha do ponto amostral em Santana de São Francisco motivou-se por ser um ponto intermediário entre Propriá e a foz, além do local escolhido ser em um ponto sinuoso do rio, onde, poderia ser concentrado resíduos e poluentes.

Na Figura 8 é possível observar os dois pontos de coleta definidos no município de Propriá.



Figura 8- Pontos de amostragem no município de Propriá a) Ponto próximo a sede municipal, onde existe o descarte de efluentes domésticos, macrófitas, e resíduos sólidos as margens do rio São Francisco. b) ponto a jusante, onde já não há a presença da urbanização maciça como a montante.

O município de Santana de São Francisco (Figura 9), limítrofes com Propriá, Penedo (AL), Ilha das Flores. Pacatuba, Neópolis e Brejo Grande também foi um ponto de estudo nesta pesquisa. Levando em consideração o município é localizado a jusante de Propriá, foi escolhido como um ponto referência por ter uma população menor e consequente menor impacto das atividades antrópicas de centros urbanos. As principais atividades econômicas do município são a pesca e o artesanato com barro.



Figura 9. Rio São Francisco, e na margem direita o município de Santana de São Francisco

Já os pontos amostrais dos municípios de Brejo Grande e Pacatuba, estão situados em unidades de conservação e são importantes fornecedores de pescados e ostras para o estado de Sergipe. Ambos os pontos estão situados no Canal de Parapuça (conectado ao rio São Francisco). De acordo com as buscas bibliográficas realizadas no presente estudo, o Canal de Parapuça ainda é pouco estudado. Pode-se destacar o estudo de Santos (2010) a respeito do uso e cobertura da terra nessa região. A Figura 10 é uma fotografia aérea de 1971, com escala aproximada de 1:13.0000.



Figura 10. Canal de Parapuça em 1971 entre manguezal e restinga. Fonte: Santos (2010)

As margens do Canal de Parapuça apresentam bosques de mangues, cabanas de pescadores, tanques de aquicultura, fazendas de plantação de coco, e alguns tanques de

petróleo e/ou gás da Petrobrás. A Figura 11 traz os principais usos da terra no Canal de Parapuca, com destaque para atividades de aquicultura, predominantemente carcinicultura (cultivo de camarão), no sistema estuarino lagunar do rio São Francisco ocorre entre áreas de manguezais é atualmente o principal tensor que incide nos manguezais, que vem promovendo o desmatamento e fragmentação de áreas de manguezal (SANTOS, 2010).

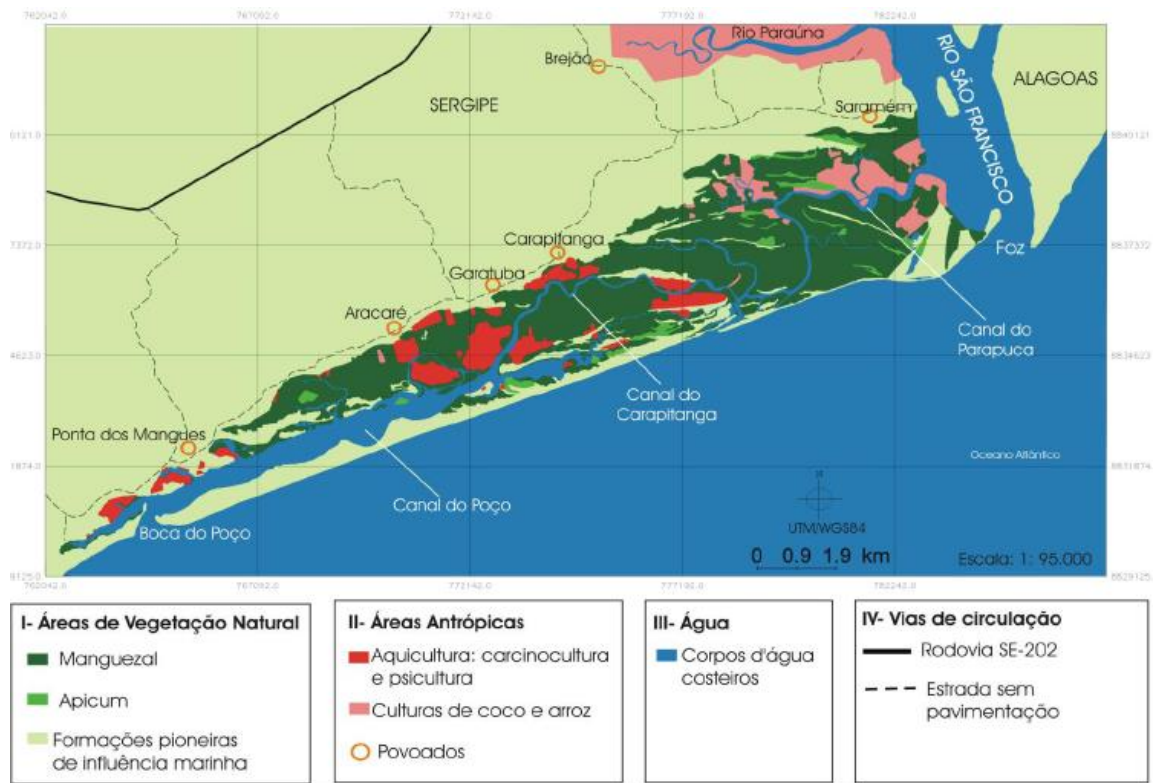


Figura 11. Mapa temático do uso e cobertura da terra na zona costeira associada ao estuário do rio São Francisco. Fonte: Santos (2010)

No município de Brejo Grande as coletas foram realizadas no povoado Carapitanga (Figura 12). Este povoado está inserido no território da Comunidade Quilombola Brejão dos Negros no município de Brejo Grande, ondem vivem cerca de 480 famílias. A comunidade tradicional reconhecida pela Fundação Cultural Palmares em 2006, corresponde a aproximadamente 55% do território do município de Brejo Grande, se estendendo uma pequena parcela para o município de Pacatuba. Este espaço é caracterizado por uma vasta área de terras com uma rica diversidade ecológica, reunindo ecossistemas da floresta atlântica, mananciais litorâneos, aspectos do cerrado e mesmo da caatinga (BOMFIM, 2017).

As principais atividades desenvolvidas nesta área são a plantação de coco, a pesca e o cultivo de ostras e camarões. Desde 2004 faz parte da Área de Proteção Ambiental Litoral Norte (APA) (SERGIPE, 2004).



Figura 12- Povoado Carapitanga. a) Manguezal; b) Canal de Parapuca próximo a praia Carapitanga- Brejo Grande, Sergipe; c) Faixa de areia entre o canal de Parapura e o oceano.

No município de Pacatuba a área de estudo e coleta são no povoado de Ponta dos Mangues (Figura 13) que está inserido na Reserva Biológica Santa Isabel (SERGIPE, 2011).



Figura 13- a) imagem aérea do Canal Parapuca em Ponta dos Mangues, Pacatuba, Sergipe; b) Imagem aérea da alteração da cobertura do solo pela aquicultura entre o canal de Parapura em Ponta dos Mangues – Pacatuba e o oceano.

4.2 Procedimentos metodológicos

4.2.1 Determinação dos parâmetros físico-químicos da água

As análises físico-químicas foram realizadas em campo com uso da sonda multiparâmetros HANNA HI 9828 (FIGURA 9A). Este equipamento pode medir temperatura, pH, potencial de pH, oxigênio dissolvido (OD), % saturação de OD, pressão atmosférica, condutividade, resistividade, sólidos dissolvidos totais e salinidade.

Já os parâmetros químicos, nitrato e amônia foram analisados com auxílio do fotômetro multiparâmetro Micro 20 da Akso (FIGURA 9B). Os dados foram tratados por meio de estatística descritiva e multivariada por meio de Análise de Agrupamento utilizando o software Minitab 18. Além disso, os resultados dos parâmetros analisados foram comparados com a legislação vigente. Na Figura 14 é apresentada a sonda multiparâmetros utilizada para as análises físico-químicas realizadas in situ, e o fotômetro multiparâmetro empregado para as análises químicas



Figura 14- A. Sonda multiparâmetros HANNAH HI 9828; B. Fotômetro multiparâmetro Micro 20 da Akso. Fonte: Hanna Instruments Ltd. 2015; Akso Produtos Eletrônicos, 2020.

4.2.2 Determinação dos plastificantes desreguladores endócrinos em água superficial

Nesta pesquisa, foi investigada a presença de três desreguladores endócrinos em água: bisfenol A, dietilftalato e dibutilftalato. Os padrões e solventes (acetonitrila e metanol - grau LC/MS) para as análises cromatográficas foram adquiridos na Sigma Aldrich (St. Louis, Missouri, EUA) e a água ultrapura do sistema Millipore.

As coletas de amostras foram realizadas entre o ano de 2018 e 2019 (N=19) levando-se em consideração períodos secos e chuvosos, onde, observa-se as principais variações nas

características químicas da água, que de acordo com Rocha *et al.* (2015) estão ligadas ao padrão de precipitação sazonal. Todas as coletas foram realizadas no período da maré vazante para medir a influência do rio no estuário e cada ponto de coleta foi definido com o registro das coordenadas geográficas.

A coleta de água superficial foi realizada utilizando garrafa de vidro âmbar, previamente limpa com água deionizada e metanol, que, após a ambientalização, recolheu-se 1L de água da superfície. Todas as amostras foram armazenadas e refrigeradas antes da extração e análise.

Para a identificação dos plastificantes investigados (bisfenol A, dietilftalato e dibutilftalato) por meio de cromatografia líquida, as amostras de água bruta passam por procedimento de extração e pré-concentração. Os compostos alvo foram extraídos da matriz aquosa por meio de cartuchos de extração em fase sólida (SPE) C18 3 mL com 500 mg de solvente (SUPELCO, Bellefonte, PA, EUA) e sistema Visiprep SPE Vacuum Manifold com 12 posições (SUPELCO, Bellefonte, PA, EUA) com bomba de vácuo.

Para as análises, foram escolhidas duas metodologias principais de extração em fase sólida como base para os experimentos: Rocha *et al.* (2015), e Otomo (2015). Foram realizados procedimentos de filtragem de água para realização da Extração em Fase Sólida (SPE), onde foi realizado experimento para obtenção do rendimento do método. Assim, as amostras utilizadas para este experimento foram: água potável, água ultrapura, água mineral e água bruta (rio São Francisco), sendo essas amostras em duplicata onde uma delas estava com adição de solução padrão mix de bisfenol A e dibutilftalato (1mg.L^{-1}).

Os métodos estão descritos no Tabela 6, onde são especificados volume da amostra, pH, condicionamento, procedimento e eluição, de acordo com o procedimento realizado em cada um dos SPE, demonstrando assim as alterações metodológicas realizadas.

Tabela 6. Metodologias de extração em fase sólida adaptadas para os experimentos da presente pesquisa.

Experimento	SPE 1	SPE 2	SPE 3	SPE 4	SPE 5
Data	25 mar. 2019	2 ago. 2019	20 set. 2019	22 out. 2019	2021
Autor	ROCHA et al., 2015	ROCHA et al., 2015	OTOMO, 2015	OTOMO, 2015	OTOMO, 2015
Volume da amostra	500 mL	500 mL	500 mL	500 mL	500 mL
Ph					
Condicionamento	Sem alterações 3 mL de MeOH (metanol), seguido por 3 mL de água	Sem alterações 3 mL de MeOH (metanol), seguido por 3 mL de água	3 3 mL de MeOH, seguidos de 3 mL de MeOH/H ₂ O (metanol/água ultrapura) em pH 3 (1:9 v/v)	3 3 mL de MeOH, seguidos de 3 mL de MeOH/H ₂ O (metanol/água ultrapura) em pH 3 (1:9 v/v)	3 3 mL de MeOH, seguidos de 3 mL de MeOH/H ₂ O (metanol/água ultrapura) em pH 3 (1:9 v/v)
Procedimento	Uma alíquota de 500 mL de amostra foi passada através do cartucho com uma taxa de fluxo de 0,5 mL min ⁻¹ e depois será lavada com 3 mL de água ultrapura. Posteriormente, os cartuchos serão secos	Uma alíquota de 500 mL de amostra será passada através do cartucho com uma taxa de fluxo de 0,5 mL min ⁻¹ e depois será lavada com 3 mL de água ultrapura. Posteriormente, os cartuchos serão secos	Um volume de 500 mL de amostra será passado no cartucho em um fluxo de cerca de 6 mL/min. O cartucho será lavado com 5 mL de MeOH/H ₂ O ultrapura (1:9v/v) sem alterações no pH da solução	Um volume de 500 mL de amostra será passado no cartucho em um fluxo de cerca de 6 mL/min. O cartucho será lavado com 3 mL de MeOH/H ₂ O ultrapura (1:9v/v) sem alterações no pH da solução	Um volume de 500 mL de amostra será passado no cartucho em um fluxo de cerca de 6 mL/min. O cartucho será lavado com 3 mL de MeOH/H ₂ O ultrapura (1:9v/v) sem alterações no pH da solução
Eluição	Os micropoluentes alvo serão eluídos com 3 mL de MeOH	Os micropoluentes alvo serão eluídos com 3 mL de MeOH	O processo de eluição foi realizado com 3 mL de DCM/MeOH (diclorometano/metanol) (6:4 v/v)	O processo de eluição foi realizado com 6 mL de DCM/MeOH (diclorometano/metanol) (6:4 v/v)	O processo de eluição foi realizado com 6 mL de MeOH
Secagem	Vácuo	Vácuo	Vácuo	Vácuo	Não houve secagem
Retomada	1 mL de MeOH	1 mL de MeOH	1 mL de MeOH	1 mL de MeOH	Não houve retomada

A detecção e quantificação dos plastificantes desreguladores endócrinos foi realizada em duas etapas por motivos técnicos do equipamento utilizado.

Cromatografia 1 (até março de 2020) - utilizou-se um cromatográfico líquido de alta eficiência (UFLC 20 A) da Shimadzu (Quioto, Japão), equipado com: amostrador automático (modelo SIL-20AHT UFLC) com um Loop de injeção de 100 µL, um desgaseificador (modelo DGU-20A3R), bomba binária (modelo LC-20AD), forno (modelo CTO-20A), detector espectrofotométrico com arranjo de diodos (modelo SPD-M20A) e módulo de comunicação (modelo CBM-20A) acoplado a um espectrômetro de massa com Tempo de Voo e ionização eletrospray (ESI), (modelo MicrOTOF II) da Bruker (Billerica, Massachusetts, EUA). O método de cromatografia líquida desenvolvido foi adaptado de Moreira et al. (2011), onde, utilizou-se detector de arranjo de diodos, comprimento de onda (λ) 220 nm, volume de injeção de amostra

de 20 µL, fase móvel de metanol e água em modo gradiente, fluxo de 0,2 mL.min⁻¹, temperatura do forno de 40°C e tempo de corrida de 20 minutos.

Padrões de bisfenol A e dibutilftalatos foram injetados em triplicatas para construção da curva analítica nas seguintes concentrações: 0,03; 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1; 2,5; 5; 7,5 e 10mg.L⁻¹.

Cromatografia 2 (2021) - utilizou-se um cromatográfico líquido de alta pressão (UPLC) Agilent Technologies 1260 Infinity II com detector UV-Vis/DAD equipado duas bombas de alta pressão – G7104C 1260 Flexible Pump, e um amostrador automático 1260 Vialsampler - G7129C. A coluna utilizada foi C18 Phenomenex - Kinetex EVO 100A (5,0 µm × 150,0 mm × 4,6 mm), com temperatura do forno a 40 ° C. O volume de injeção da amostra foi de 20 µL, fase móvel de água e metanol, modo gradiente, fluxo de 1,0 mL / min e tempo de corrida de 16 min, adaptado de Moreira et al. (2011).

Padrões de bisfenol A, dietilftalato e dibutilftalato foram injetados em triplicatas para construção da curva analítica nas seguintes concentrações: 0,01; 0,05; 0,10; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 mg/L.

4.2.3. Determinação de microplásticos na água do rio e na areia da praia

4.2.3.1 Microplástico na água superficial

Os procedimentos para amostragem e preparo de amostra utilizados nesta pesquisa foram adaptados de *National Oceanic and Atmosphere Administration-NOAA* (MASURA, 2015).

As amostras de microplásticos na água foram coletadas em todos os pontos de amostragem (Propriá, Santana de São Francisco, Brejo Grande e Pacatuba) N = 9. O tipo de amostragem adotada para este trabalho foi o arrasto horizontal em águas superficiais. Os arrastos foram realizados por meio de embarcação de pescadores locais, onde, a movimentação do barco foi realizada em baixa velocidade. Durante a coleta, utilizou-se rede confeccionada com tecido *voil* para arrasto horizontal (0,3 m de diâmetro, 1,0 m de comprimento). O procedimento de extração foi adaptado de Masura (2015). Um esquema ilustrativo pode ser observado na Figura 15.

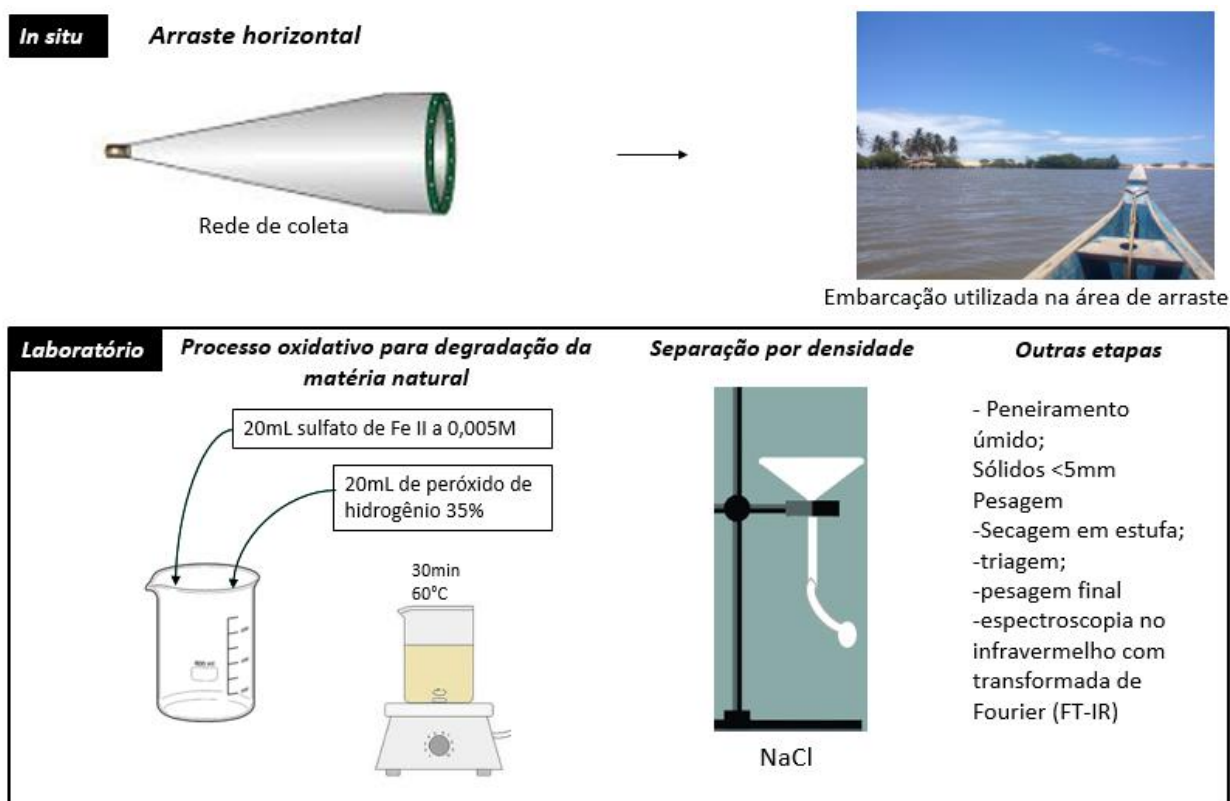


Figura 15- Esquema ilustrativo dos procedimentos de amostragem de microplásticos em água realizados *in situ* e tratamento da amostra no laboratório.

Após a coleta, em laboratório a rede foi lavada com água destilada e o material sólido coletado transferido para peneira de aço inoxidável (malha de 100 μm) para o peneiramento úmido. Os sólidos observados maiores que 5 mm foram descartados. Já os sólidos menores que 5 mm foram transferidos para béqueres previamente limpos, secos e pesados e colocados em estufa (Fanem) a 60 °C para secagem do material sólido. Após a secagem, pesou-se o material em balança analítica (0,01 mg de precisão), para a determinação do peso seco antes dos processos de degradação da matéria orgânica e separação por densidade.

Após a pesagem, realizou-se o processo oxidativo para degradação da matéria orgânica, onde, acrescentou-se 20 mL de solução aquosa de sulfato de Fe II a 0,005 M, catalisador da reação, ao béquer contendo o resíduo seco, em seguida adicionou-se 20 mL de peróxido de hidrogênio 35 %. Esta mistura reativa foi mantida em repouso em temperatura ambiente por cinco minutos, e em seguida adicionou-se barra de agitação ao béquer e leva-se a placa de aquecimento a 60 °C coberto com vidro relógio. Após o tempo de aquecimento, caso reste algum material orgânico, recomenda-se adicionar mais 20 mL de peróxido de hidrogênio. Após esta etapa, a amostra foi novamente peneirada e lavada e colocadas para secar coberta com papel alumínio (MASURA *et al.*, 2015; OLIVATTO, 2017).

Na separação por densidade, o resíduo sólido contido na peneira da etapa anterior foi transferido para um esquema adaptado, que consiste em funil, apoiado a um suporte e acoplado a uma mangueira de silicone vedada. Neste sistema, colocou-se 1 L de solução saturada de NaCl, retirou-se todo o resíduo reservado na peneira com auxílio de espátula metálica e lavando-a com a solução citada de NaCl. Assim, o funil contendo a amostra em solução de NaCl foi coberto com papel alumínio e mantido em repouso durante aproximadamente 10 horas. Após esta etapa, foi possível realizar a inspeção visual dos detritos depositados e dos detritos flutuantes (possíveis microplásticos). Os detritos flutuantes foram selecionados com auxílio de pinça e pipeta Pasteur, lavados e depois transferidos para placa de Petri, previamente limpa, seca e pesada, e mais uma vez seco em estufa. Posteriormente, a amostra final é pesada (massa dos possíveis microplásticos) e encaminhada para análises.

4.2.3.2 Microplástico na areia da praia

Os procedimentos para amostragem e preparo de amostra foram adaptados de *Commission European* (EC, 2013), *National Oceanic and Atmosphere Administration* (Masura et al., 2015), Löder e Gerdt (2015), *Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection* (GESAMP, 2015), *United Nations Environment Programme* (UNEP, 2016).

As amostras de microplásticos na areia foram coletadas em duas faixas de praia entre o rio e o mar: uma no município de Pacatuba (Ponta dos Mangues) e outra no município de Brejo Grande (Carapitanga). O protocolo de amostragem consistiu em demarcação de uma área de 100 m x 20 m, onde, as amostras foram recolhidas com uma profundidade de 5cm com colher de metal em quadrantes 50 cm x 50 cm (EC, 2013). Dez réplicas foram realizadas e cada réplica coletada a uma distância de pelo menos cinco metros (Figura 16).



Figura 16- Imagem ilustrativa da metodologia de coleta de sedimentos em área de praia abarcando uma superfície de 2.000 m² (100 m x 20 m). Onde d é a distância mínima entre os quadrantes de coleta (50 cm x 50 cm).

As amostras coletadas foram misturadas (aproximadamente 500 g) e encaminhadas para análise no laboratório; inicialmente foram secas em estufa a 60 °C e pesadas. Após esta etapa, a mesma foi para o procedimento de separação por densidade (Figura 17). Nesta etapa, utilizou-se solução de cloreto de sódio (densidade igual a 1,2 g / mL) e cloreto de zinco (densidade igual a 1,5 g / mL) em um béquer contendo a amostra. Agitou-se com bastão de vidro, o qual foi mantido coberto com papel alumínio para as partículas de areia sedimentarem. Potenciais partículas de microplásticos que se acumularam na superfície da solução de cloreto de zinco foram transferidas para peneira, onde foram lavadas com água destilada. Assim, as possíveis partículas de microplásticos foram secas e pesadas. O cloreto de zinco foi filtrado para reutilização em futuras separações por densidade por razões financeiras e ambientais (LÖDER e GERDTS, 2015).

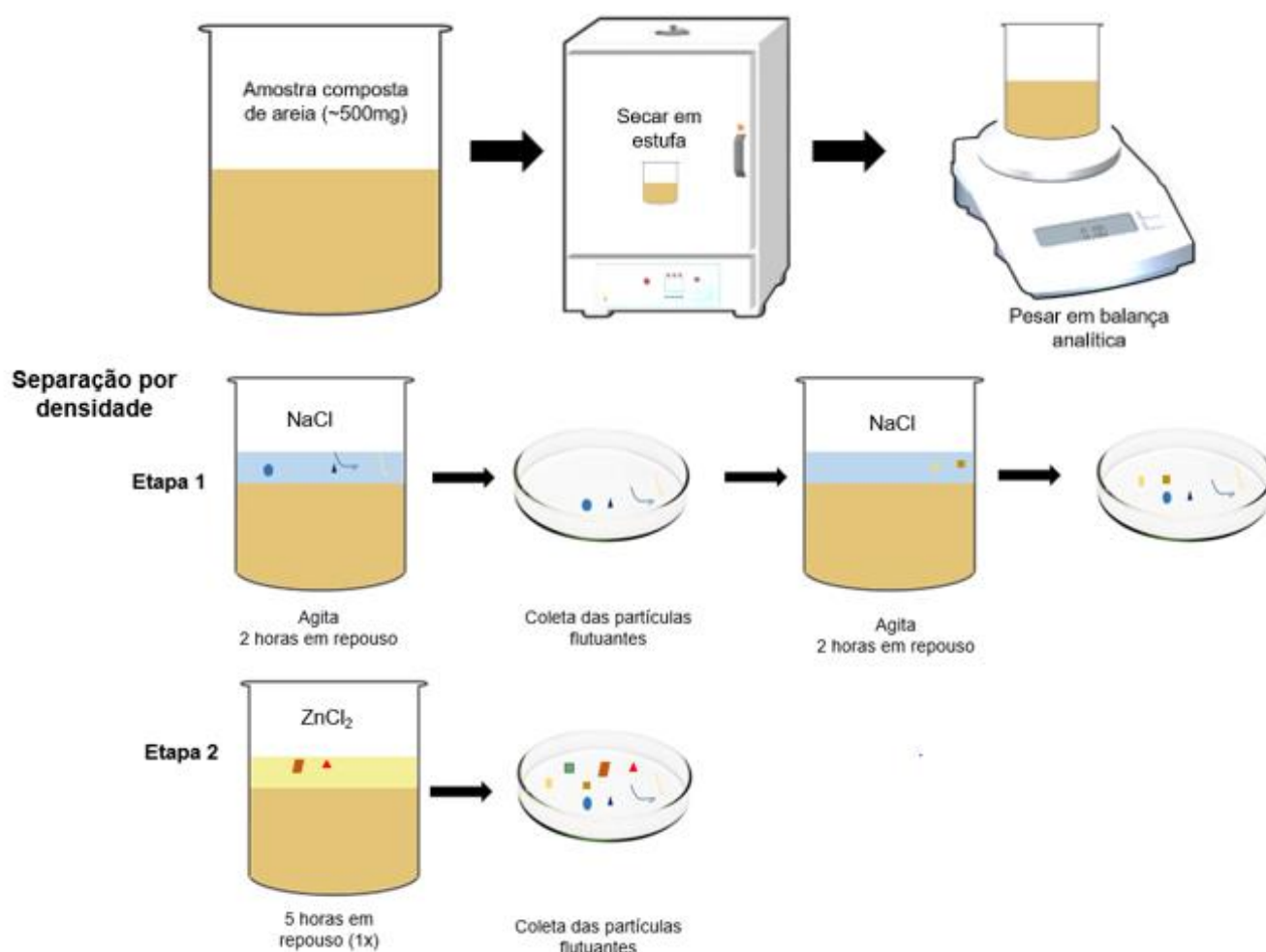


Figura 17- Esquema ilustrativo do procedimento de extração de microplásticos em sedimento arenoso. Fonte: Maynard *et al.* (2021).

Para o procedimento inspeção visual e triagem, utilizou-se Microscópio Estereoscópico Nikon SMZ800, foram realizados registros de imagens para aplicação do software de processamento digital Axio vision LE64 para realizar as medições do tamanho de alguns dos fragmentos.

4.2.4 Inventário de macroplásticos na areia da praia do estuário do rio São Francisco

O inventário de macroplásticos (>5 mm) na areia da praia foi realizado de acordo com adaptação de procedimento descrito por OSPAR (2010) e consistiu em quantificar e qualificar os resíduos plásticos encontrados em uma área de 2.000 m² (mesma área da coleta de microplástico), na faixa litorânea do estuário. Registros fotográficos dos resíduos foram realizados para identificação do material coletado. Após quantificação e qualificação dos resíduos, os mesmos foram encaminhados à coleta seletiva do Conduto Consciente da Universidade Tiradentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação dos parâmetros físico-químicos da água

Foram avaliados oito parâmetros de qualidade da água na área de estudo: temperatura da água, oxigênio dissolvido (OD), pH, condutividade, sólidos totais dissolvidos (STD), salinidade, nitrato e amônia, na calha do rio São Francisco e no afluente Parapuça, nos quatro municípios do estudo localizados no Baixo São Francisco, entre o período de fevereiro de 2018 e dezembro de 2019.

As Tabelas 7 e 8 fornecem os resultados dos parâmetros físico-químicos e químicos, respectivamente. No Quadro 1 é possível observar os valores limites para cada parâmetro de acordo com a Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 357/2005 para água doce, salobra e salina delimitados pelas condições encontradas (BRASIL, 2005).

Tabela 7. Resultados dos parâmetros físico-químicos da água entre 2018 e 2019 de Brejo Grande, Pacatuba, Propriá e Santana de São Francisco

		Temperatura Ar (°C)	Temperatura H ₂ O (°C)	Oxigênio Dissolvido (mg/L)	pH	Condutividade (µS/cm)	STD (mg/L)	Salinidade (mg/L)
Brejo Grande-BG Rio Parapuça	20/02/2018	32,00	30,44	6,19	6,89	51830,00	25910,00	33900,00
	25/08/2018	28,00	29,50	6,09	6,67	36810,00	18400,00	23150,00
	01/02/2019	27,70	30,14	3,97	7,22	45610,00	22750,00	29260,00
	06/08/2019	27,56	28,81	3,70	6,52	42110,00	21070,00	26920,00
	Média	28,81	29,72	4,98	6,82	44090,00	22032,50	28307,50
	Desvio Padrão	2,13	0,72	1,33	0,30	6301,77	3144,90	4498,45
Pacatuba-PC Rio Parapuça	20/06/2018	28,00	27,04	7,32	7,95	42760,00	21380,00	27430,00
	23/11/2018	30,00	28,53	9,30	7,66	54020,00	27070,00	35730,00
	21/05/2019	27,90	31,57	3,79	7,92	45610,00	22218,00	29380,00
	16/12/2019	29,99	25,84	4,45	8,14	46190,00	23250,00	30040,00
	Média	28,92	27,89	6,26	7,74	47145,00	23612,00	30615,00
	Desvio Padrão	1,24	1,86	2,50	0,40	4822,24	2436,77	3581,15
Propriá- PR1 Rio São Francisco	14/03/2018	29,00	31,71	6,25	6,87	79,00	39,00	40,00
	27/08/2018	26,52	27,01	3,91	6,16	162,00	81,00	80,00
	31/01/2019	29,55	29,28	10,28	6,45	79,00	39,00	40,00
	08/08/2019	23,52	25,92	5,25	7,20	117,00	59,00	50,00
	Média	27,14	28,48	6,42	6,67	109,25	54,50	52,50
	Desvio Padrão	2,75	2,56	2,74	0,45	39,46	20,02	18,92
Propriá- PR2 Rio São Francisco	14/03/2018	29,00	30,58	6,67	6,52	73,00	36,00	30,00
	27/08/2018	26,52	26,33	8,60	6,10	71,00	36,00	30,00
	31/01/2019	29,00	28,66	13,09	6,18	76,00	38,00	30,00
	08/08/2019	24,04	25,88	4,94	6,98	115,00	58,00	50,00
	Média	27,14	27,86	8,32	6,44	83,75	42,00	35,00
	Desvio Padrão	2,37	2,18	3,51	0,40	20,93	10,71	10,00
Santana de São Francisco-SF Rio São Francisco	31/01/2019	34,73	29,16	13,50	6,85	77,00	38,00	40,00
	08/08/2019	25,49	26,12	7,11	7,52	105,00	53,00	50,00
	16/12/2019	27,59	28,33	5,35	6,33	71,00	36,00	30,00
	Média	29,27	27,87	8,65	6,90	84,33	42,33	40,00
	Desvio Padrão	4,84	1,57	4,28	0,59	18,14	9,29	10,00

Tabela 8. Resultados dos parâmetros químicos Nitrato e Amônia nos pontos de coleta entre 2018 e 2019

Pontos de coleta	Data da coleta	Parâmetros químicos	
		Nitrato (mg/L N) ^a	Amônia total (mg/L N) ^b
Brejo Grande-BG Rio Parapuça	20/02/2018	LO	0
	25/08/2018	1,6	0,07
	01/02/2019	LO	0
	06/08/2019	1,2	0
Pacatuba-PC Rio Parapuça	20/06/2018	1,2	0
	23/11/2018	LO	0
	21/05/2019	LO	0
	16/12/2019	LO	0
Propriá-PR1 Rio São Francisco	14/03/2018	LO	0,06
	27/08/2018	LO	0,06
	31/01/2019	LO	0
	08/08/2019	Não analisado	Não analisado
Propriá-PR2 Rio São Francisco	14/03/2018	LO	0,11
	27/08/2018	LO	1,22
	31/01/2019	Não analisado	Não analisado
	08/08/2019	LO	0
Santana de São Francisco	31/01/2019	LO	0
	08/08/2019	LO	0
	16/12/2019	LO	0

Nota: ^aLimite de detecção do nitrato para água doce: 0,027 mg/L N; ^bLimite de detecção da amônia para água doce: 0,016 mg/L N.

Quadro 1. Valores referência para os parâmetros em análise no presente estudo, de acordo com a Resolução 357/2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA).

Parâmetros	CONAMA nº 357 Classe 2 Água doce	CONAMA nº 357 Classe 1 Água salobra	CONAMA nº 357 Classe 1 Água salina
Temperatura (°C)	-	-	-
Oxigênio Dissolvido (mg/L O ₂)	>5	>5	>6
Ph	6,0 a 9,0	6,5 a 8,5	6,5 a 8,5
Condutividade (µS/cm)	-	-	-
Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)	≤500	-	-
Salinidade (mg/L)	≤500	500 ≤ SAL ≤ 30.000	> 30.000
Nitrato (mg/L N)	≤0,40	≤0,40	≤0,40
Amônia	≤3,7	≤0,40	≤0,40

Observou-se que a maioria dos parâmetros analisados se encontram dentro dos valores estabelecidos pela resolução nº 357 do CONAMA (BRASIL, 2005). Com exceção do oxigênio dissolvido (OD), que esteve abaixo do valor especificado pela legislação em três das localidades analisadas, tanto Brejo Grande como Pacatuba (água salobra) estiveram abaixo de 5 mg.L⁻¹ de O₂ em pelo menos uma das coletas, Brejo Grande com 3,7 mg.L⁻¹ na amostra de 06 de agosto de 2019, e Pacatuba com 3,97 e 4,45 mg.L⁻¹ nas coletas de 21 de maio e 16 de dezembro de 2019, respectivamente. O mesmo ocorreu em Propriá (água doce) em duas amostras, com 3,91 mg.L⁻¹ na localidade próxima ao lançamento de efluentes em 27 de agosto de 2018, e no local pós a ponte do rio São Francisco com 4,94 mg.L⁻¹ em 08 de agosto de 2019.

Uma pesquisa realizada na região do baixo do São Francisco por Britto et al. (2018), demonstrou valor de OD também abaixo do estabelecido nos rios Jacaré em 2013, com cerca de 2.25 mg.L⁻¹, e Betume com 1,99 mg.L⁻¹ de O₂, não obedecendo aos padrões do CONAMA.

É importante ressaltar que a concentração de OD pode afetar o ecossistema aquático por meio da decomposição da matéria orgânica, respiração de organismos aquáticos, além da nitrificação e oxidação que resultam em perdas de oxigênio. Além de que ambientes aquáticos poluídos colaboram com a depleção do oxigênio; isso pode ser causado pelo despejo de águas residuárias (efluentes domésticos, descargas industriais) que representam as maiores fontes artificiais de poluição pontuais (FIORUCCI, FILHO, 2005; JANZEN, SCHULZ, LAMON, 2008; DUTRA, 2014; LIMA *et al.*, 2016).

A concentração de amônia, por sua vez, também se encontra associada ao OD, provocando o seu consumo ao ser oxidada biologicamente. A amônia é um tóxico restritivo à vida dos peixes, sendo que concentrações acima de 5 mg.L⁻¹ podem ser fatais e valores acima de 0,01 mg.L⁻¹ podem ser tóxicos a esses (CETESB, 2020).

Destaca-se que os valores obtidos para a salinidade nas localidades de Brejo Grande e Pacatuba se alternam entre as classificações de água salobra e salina do CONAMA, isso pois são parte da zona costeira (ecossistema estuarino). A oscilação de salinidade em comunidades como Brejo Grande e Pacatuba é uma condição resultante da interação entre mar e rio que torna o ambiente sujeito a fluxos massivos de materiais e como grande parcela da população se localiza em ambientes costeiros e estuarinos, logo contaminações causadas nos ambientes do estuário podem acarretar a contaminação do mar em zonas próximas e vice e versa.

5.2 Determinação dos plastificantes desreguladores endócrinos em água superficial

Extração e pré-concentração das amostras

Na Figura 18 pode-se observar o sistema Visiprep™ SPE, a realização do condicionamento dos cartuchos utilizados e a extração das amostras.



Figura 18- Esquema da realização do procedimento de extração (SPE) da água, preparatório para as análises cromatográficas de bisfenol A, dietilftalato e dibutilftalato.

Desenvolvimento de método analítico

Cromatografia 1 (até março de 2020)

Com a injeção dos padrões foi possível realizar a curva analítica a princípio para o bisfenol A e dibutilftalato. Na Figura 19 pode-se observar o cromatograma do mix dos padrões em estudo, as equações da reta e o coeficiente de correlação.

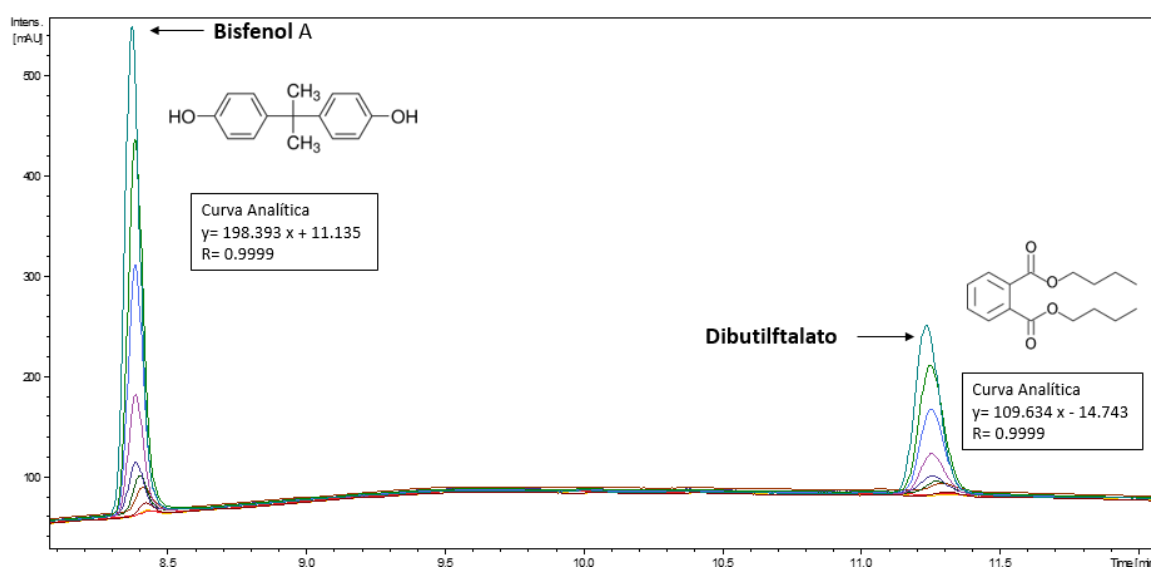


Figura 19. Cromatograma do Bisfenol A (tempo de retenção 8,4 min.) e Dibutilftalato (tempo de retenção 11,4 min).

De acordo com os coeficientes de correlação apresentados na Figura 12, o método apresentou boa linearidade, podendo ser aplicado para identificação e quantificação destes compostos. Deste modo, calculou-se o limite de detecção e quantificação para o bisfenol A (0,03 e 0,07 mg.L⁻¹, respectivamente) e dibutilftalato (0,03 e 0,06 mg.L⁻¹, respectivamente).

Cromatografia 2 – Com o retorno das atividades após o isolamento social fruto da pandemia, foi necessário realizar nova curva analítica em outro equipamento. Na Figura 20 pode-se observar o cromatograma do mix dos padrões em estudo e na tabela X as equações da reta e os valores do coeficiente de determinação (R²). Os demais compostos observados no cromatograma (cafeína, etinilestradiol, nonifenol) fazem parte de outro trabalho da equipe de pesquisa, entretanto, por serem marcadores de atividades antrópicas também foram observados de forma complementar neste trabalho.

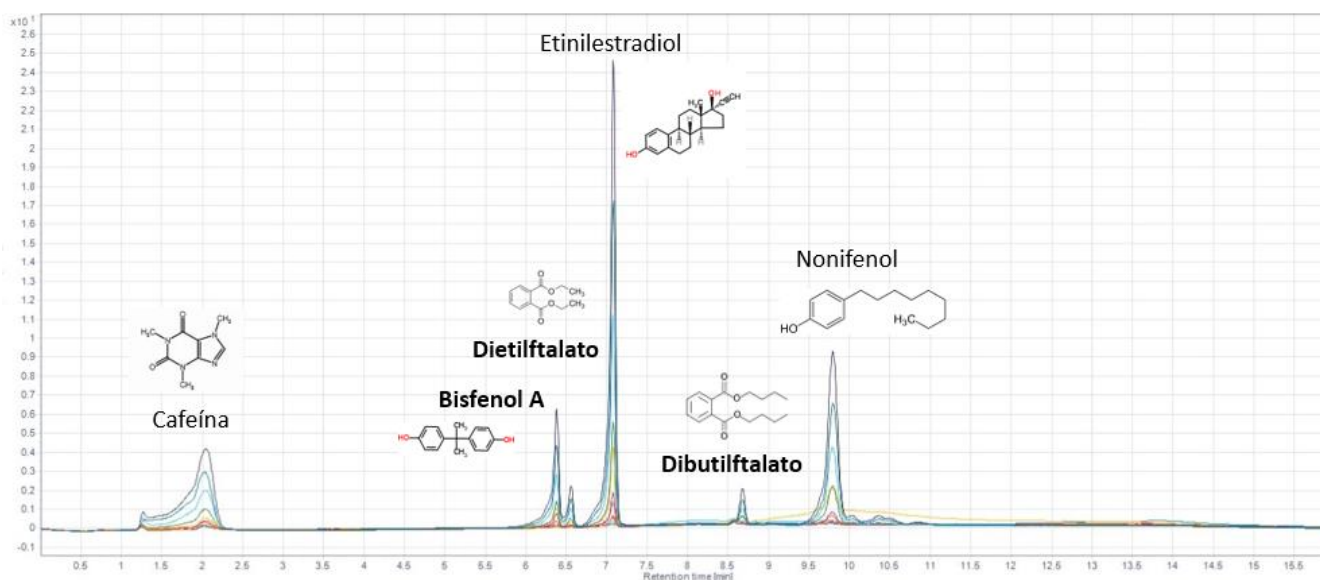


Figura 20. Cromatograma do bisfenol A (tempo de retenção 6,4 min.), dietilftalato (tempo de retenção 6,6 min) e dibutilftalato (tempo de retenção 8,7 min).

De acordo com os coeficientes de correlação apresentados na Tabela 9, o método apresentou boa linearidade, podendo ser aplicado para identificação e quantificação destes compostos.

Tabela 9. Equação da reta e coeficiente de correlação dos desreguladores endócrinos bisfenol A, dietilftalato e dibutilftalato.

DESREGULADORES ENDÓCRINOS	EQUAÇÃO DA RETA	COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO (R ²)	LIMITE DE DETECÇÃO mg.L ⁻¹	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO mg.L ⁻¹
BISFENOL A	$y = 2,678x - 0,0462$	$R^2 = 0,9996$	0,01	0,05
DIETILFTALATO	$y = 738,94x - 184,99$	$R^2 = 0,9957$	0,01	0,05
DIBUTILFTALATO	$y = 0,8448x + 0,6174$	$R^2 = 0,9941$	0,01	0,05

Qualificação e quantificação das amostras do desenvolvimento do método

Método Cromatografia 1

O cromatograma das amostras do SPE 2 está apresentado na Figura 21. Observa-se a presença do bisfenol A e dibutilftalato no padrão utilizado na curva em vermelho, observa-se também um deslocamento no segundo pico em comparação com as amostras podendo ser o dibutilftalato nas amostras, porém misturado a outros compostos.

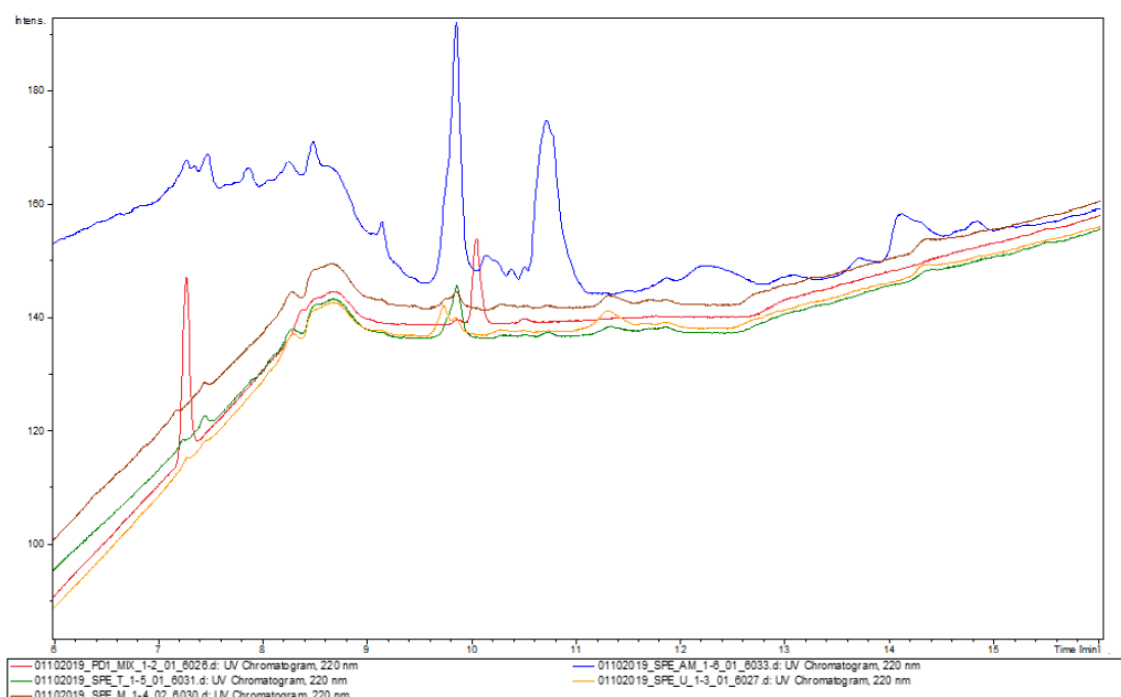


Figura 21. Cromatograma comparativo do 2º experimento (SPE2) das amostras de água com e sem adição de padrão e o padrão de bisfenol A e dibutilftalato (2 ago. 2019): SPE_AM - amostra de água bruta de Propriá; SPE_AM_PD – amostra de água bruta de Propriá com padrão; SPE_M – água mineral; SPE_M_PD – água mineral com padrão; SPE_T – água de torneira; SPE_T_PD – água de torneira com padrão; SPE_U: água ultrapura; SPE_U_PD – água ultrapura com padrão; CC_5_BPA_DBF – padrão.

Na amostra real (linha em verde) de Propriá (Figura 22), foi possível observar a formação do pico do bisfenol A, enquanto no pico do dibutilftalato houve deslocamento quando comparado ao padrão.

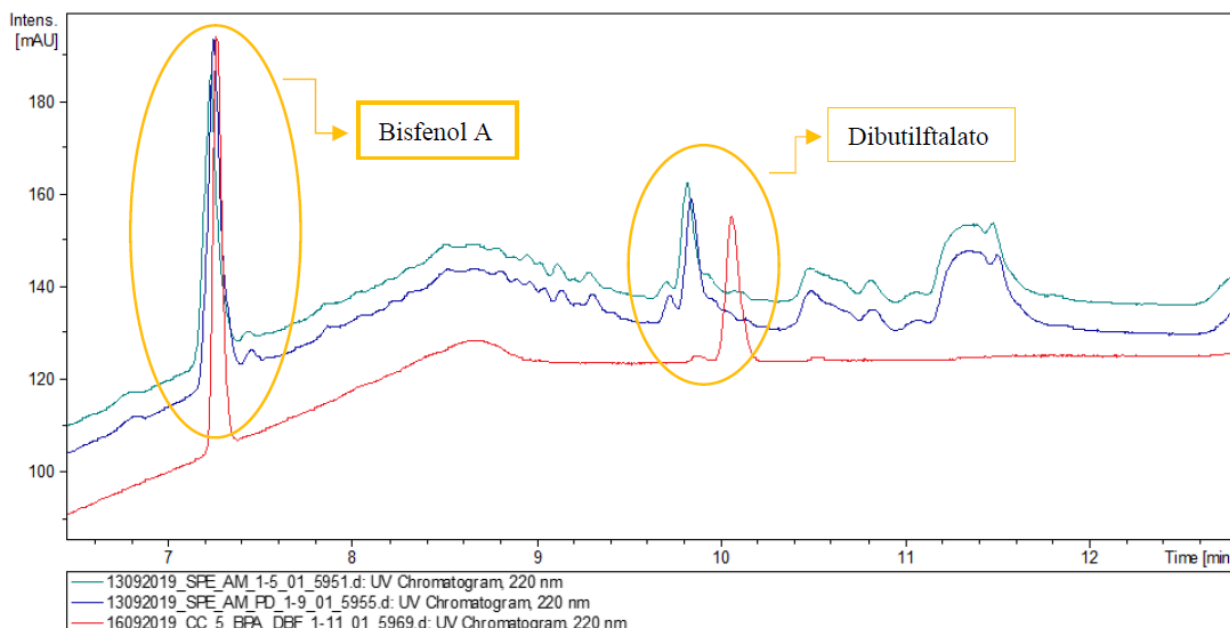


Figura 22- Cromatograma comparativo do 2º experimento das amostras de água bruta (Propriá) com e sem adição de padrão e o padrão de bisfenol A e dibutilftalato (2 ago. 2019): SPE_AM - amostra de água bruta de Propriá; SPE_AM_PD - amostra de água bruta de Propriá com padrão; CC_5_BPA_DBF - padrão.

Na realização do SPE 4, de acordo com a metodologia descrita no Quadro 1, as amostras foram eluídas com o dobro do volume da metodologia anterior, sendo assim, 6 mL de DCM/MeOH 6:4 v/v. No procedimento do SPE 4 esperou-se um aumento da concentração do padrão, já que nas metodologias anteriores (SPE 1, 2 e 3) foram injetadas uma concentração de 0,1 ppm, sendo esse valor aumentado, com o objetivo de se obter 1 ppm, e assim um pico maior e mais claro no cromatograma obtido.

Na Figura 23 são apresentados os picos referentes às amostras de água de torneira com e sem adição de padrão, pode-se observar que não houve presença de ambas as substâncias (bisfenol A e dibutilftalato) na amostra sem padrão.

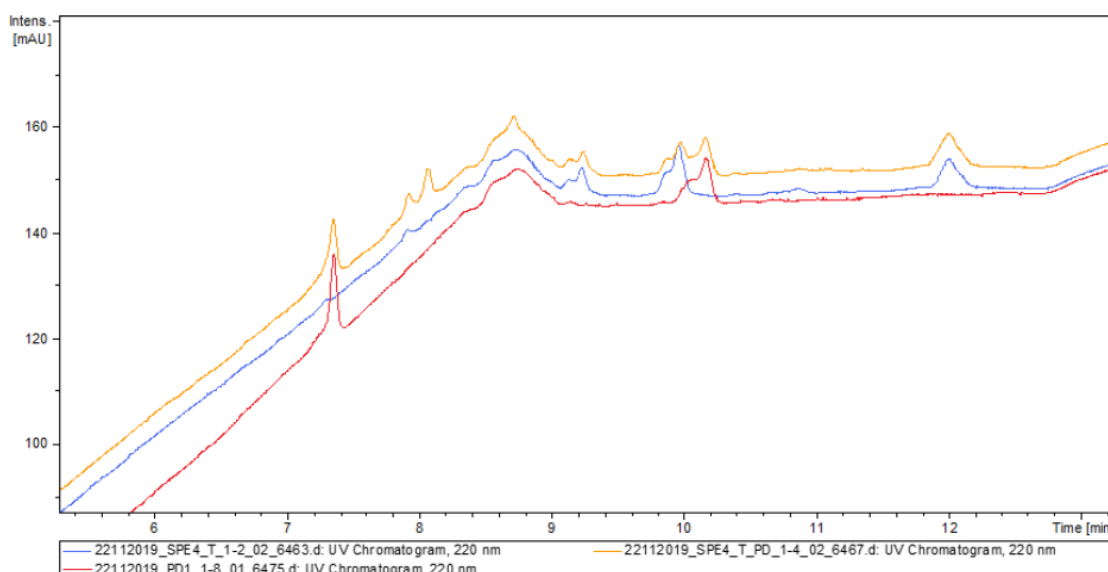


Figura 23- Cromatograma comparativo do 4º experimento (SPE4) das amostras de água de torneira com e sem adição de padrão e o padrão de bisfenol A e dibutilftalato (22 nov./2019): SPE_T – água de torneira; SPE_T_PD – água de torneira com padrão; PD1 – padrão.

A partir do cromatograma do SPE 4 (Figura 24), foi possível observar a presença do pico (substância bisfenol A na amostra real sem adição de padrão), já o dibutilftalato não foi detectado na amostra real sem adição de padrão.

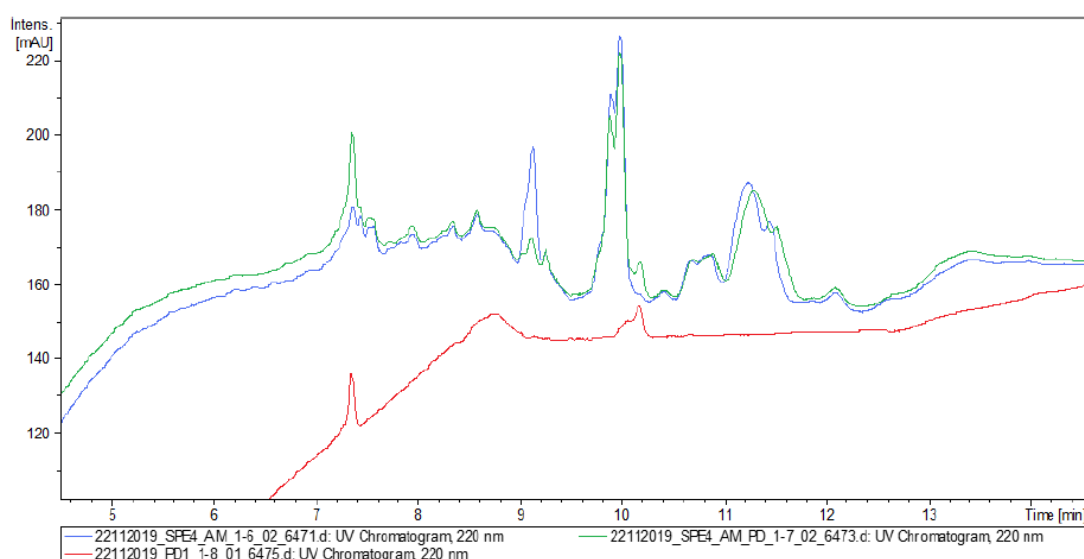


Figura 24- Cromatograma comparativo do 4º experimento das amostras de água com e sem adição de padrão e o padrão de bisfenol A e dibutilftalato: SPE_AM - amostra de água bruta de Propriá; SPE_AM_PD – amostra de água bruta de Propriá com padrão; PD1– padrão.

A Tabela 10 traz a quantificação dos desreguladores em estudo no procedimento de desenvolvimento do método de extração.

Tabela 10 – Quantificações de bisfenol A e dibutilftalato (mg.L^{-1}) em amostras do desenvolvimento do método de extração em fase sólida

Experimento	SPE 1		SPE 2		SPE 4	
Amostra	Bisfenol A	Dibutilftalato	Bisfenol A	Dibutilftalato	Bisfenol A	Dibutilftalato
H2O ultrapura	0,483	0,277	NQ	0,775	NQ	NQ
H2O ultrapura + PD	0,443	0,360	NQ	0,947	0,385	0,225
H2O torneira	0,458	0,746	NQ	3,427	NQ	NQ
H2O torneira + PD	0,439	0,403	0,723	12,983	0,435	0,565
Mineral	NQ	0,273	NQ	1,227	NQ	NQ
Mineral + PD	0,151	0,116	0,459	2,031	0,480	0,515
Amostra de Propriá	NQ	0,086	4,976	4,517	0,510	NQ
Amostra de Propriá + PD	NQ	0,135	5,822	4,938	0,955	0,660

NQ = não quantificado; PD = padrão

Com os experimentos realizados foi possível observar que os resultados obtidos nas extrações por SPE não apresentaram reprodutibilidades e nem repetitividade, indicando que o método de extração utilizado não foi eficiente.

No estudo realizado por Rocha et al. (2015), o autor aplicou a metodologia replicada nos SPE 1 e 2 (descrita no item metodologia) a fim de monitorar a presença de alguns pesticidas em amostras de água superficial e subterrânea, além de amostras de sedimento e peixe. A análise foi capaz de obter rendimentos que variaram entre 70% a 130%, com exceção de três dos dezoito compostos alvo.

Porém, quando replicada nesta pesquisa, os rendimentos ficaram em sua grande maioria baixos, com os melhores resultados da amostra bruta de Propriá apresentados no SPE 2 com 84,6 % (BPA) e 42,1 % (DBF). Sendo um dos possíveis erros a baixa concentração do padrão adicionado às amostras, que durante os primeiros três experimentos era de 0,1 ppm e somente no SPE 4 passou a 1 mg.L^{-1} .

Em contrapartida, durante os dois últimos experimentos realizados se aplicou a metodologia de Otomo (2015), que analisou a presença de 14 compostos orgânicos (entre esses, os desreguladores endócrinos bisfenol A e dibutilftalato) em amostras de água e sedimento superficial. A autora conseguiu obter uma faixa de recuperação entre 70% e 120% com concentrações de DBF entre 10 e 12.921 ng.L^{-1} e BPA entre < 0,1 e 1.061 ng.L^{-1} .

Por ter uma maior proximidade com o estudo sendo realizado, o método de Otomo (2015) foi replicado, e no SPE 4 o rendimento na amostra bruta passou a ser de 44,5 % (BPA) e 66 % (DBF). Entretanto, os resultados apresentaram as porcentagens de recuperação ainda abaixo do desejado baseado nos estudos aplicando a mesma metodologia.

Método Cromatografia 2

Por conta desses fatores, realizou-se uma adaptação no método de Otomo (2015), eluindo a amostra com 6 mL de metanol e excluindo o processo de secagem. Entretanto, as atividades laboratoriais foram paralisadas devido ao isolamento social provocado pela pandemia da COVID-19.

Com o retorno das atividades em 2021, as amostras passaram pela extração em fase sólida de acordo com Otomo (2015), eluindo a amostra com 6 mL de metanol e excluindo o processo de secagem.

Assim, no método Cromatografia 2, foram analisadas 12 amostras. Os resultados da quantificação podem ser observados na Tabela 11.

Tabela 11. Quantificação dos plastificantes desreguladores endócrinos em água analisados por cromatografia líquida

		<i>BISFENOL A</i>	<i>DIBUTILFTALATO</i>
AMOSTRAS	Nome	Concentração real (mg.L ⁻¹)	Concentração real (mg.L ⁻¹)
3	Propriá LE (14032018)	0,7233	0,1566
4	Propriá LE(31012019)	0,0328	0,8317
2	Propria pós ponte (27082018)	0,0207	2,2792
7	Propria pós ponte (14032018)	0,1094	0,0718
10	Propriá pós ponte (08082019)	0,0092	0,0631
1	Santana de São Francisco (08082019)	0,0011	<LQ
6	Santana de São Francisco (31012019)	0,0026	2,0065
8	Santana de São Francisco (16122019)	0,0050	0,0774
5	Brejo Grande (06082019)	0,0095	0,0330
11	Brejo Grande (31012019)	0,0123	<LQ
13	Pacatuba(25052019)	0,0078	<LQ
15	Pacatuba(23112019)	0,0091	<LQ

Obs. Não foi possível quantificar o dietilftalato e outros marcadores de atividades antrópicas que foram detectados em algumas amostras. LQ: limite de quantificação

O bisfenol A foi quantificado em todas as amostras. A maior concentração real de BPA foi na AM 3 (Propriá - lançamento de esgoto) com 0,72 mg.L⁻¹ (Figura 25).

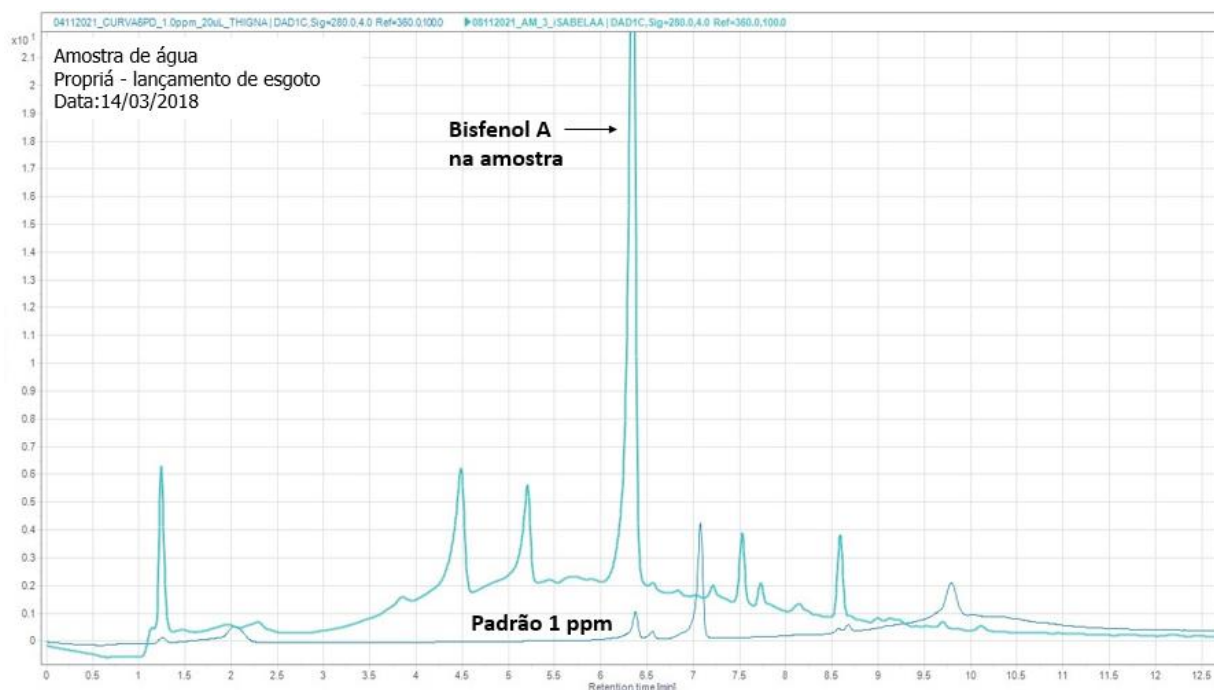


Figura 25- Cromatograma da amostra pré-concentrada de Propriá próximo ao lançamento de esgoto no dia 14 de março de 2018 em comparação com o padrão mix (caféina, bisfenol A, dietilftalato, etinilestradiol, dibutilftalato e nonifenol) de 1 mg.L⁻¹.

Destaque pode ser dado também a amostra 4, município de Propriá no ponto próximo ao lançamento de esgoto em 31 de janeiro 2019 (Figura 26), onde, pode-se observar a presença de bisfenol A, dietilftalato e dibutilftalato, além de outros marcadores de atividades antrópicas.

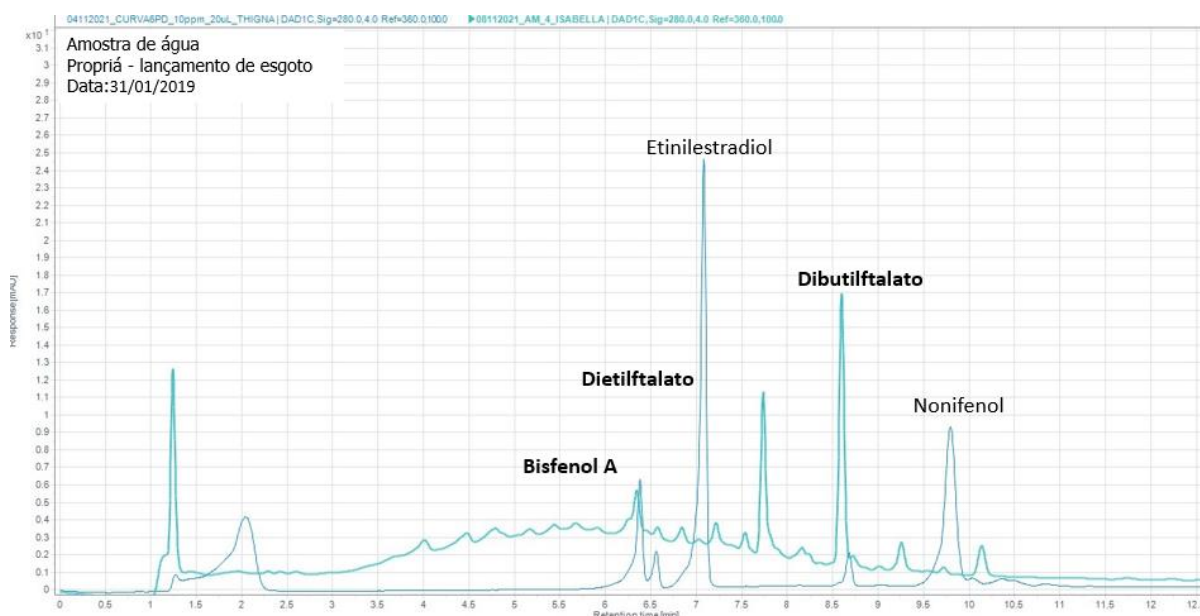


Figura 26- Cromatograma da amostra de Propriá próximo ao lançamento de esgoto no dia 31 de janeiro de 2019 em comparação com o padrão mix de 10 mg.L⁻¹.

O dibutilftalato foi detectado em todas as amostras, mas, não foi possível quantificar em algumas (Santana de São Francisco AM1, Pacatuba AM 13 e 14, e Brejo Grande AM 11). As maiores concentrações de Dibutilftalato foi em Propriá pós ponte (AM 2) 2,28 mg.L⁻¹ e Santana de São Francisco (AM 6) com 2,00 mg.L⁻¹ (Figura 27), seguida por Propriá lançamento de esgoto (AM 4) 0,83 mg.L⁻¹.

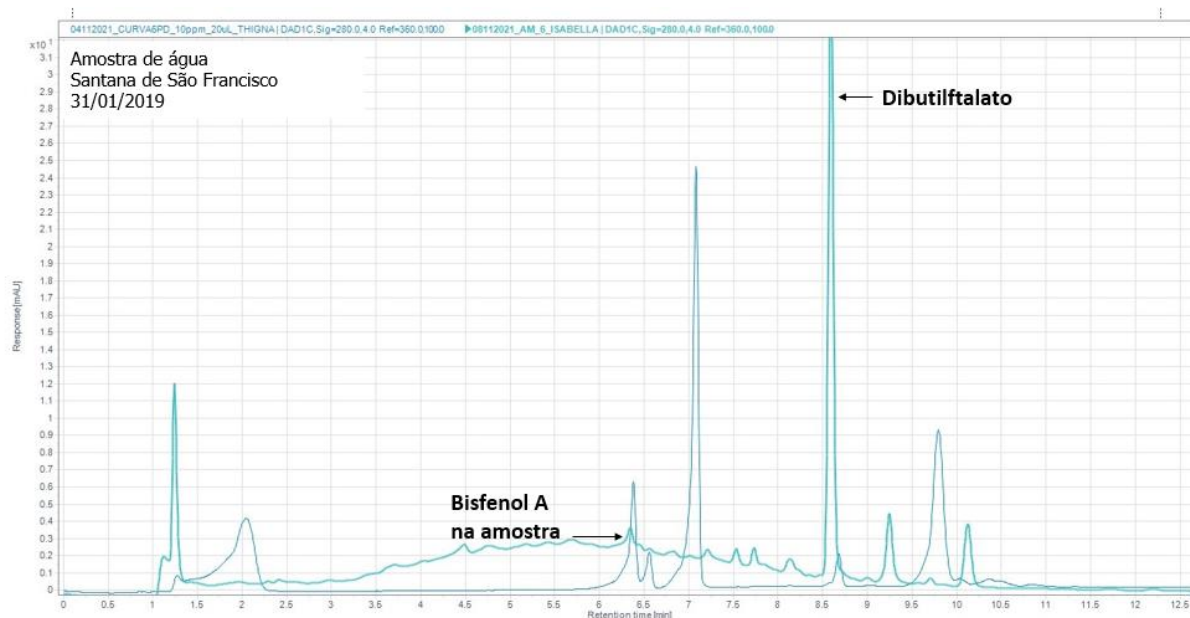


Figura 27- Cromatograma da Amostra 6 – município de Santana de São Francisco em 31/01/2019 em comparação com o padrão mix 10 mg.L⁻¹.

Nas amostras de Pacatuba não foi possível quantificar o bisfenol A e dibutilftalato, entretanto, estes compostos foram detectados nas amostras (Figura 28).

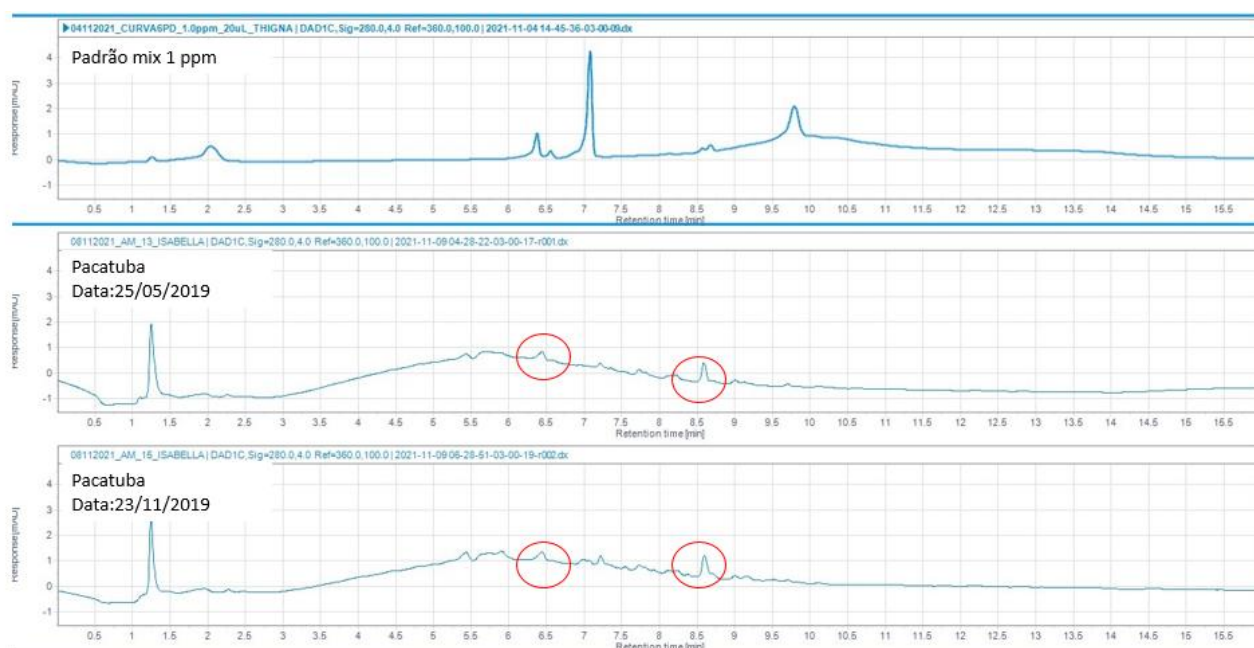


Figura 28- Cromatogramas Padrão mix 1 mg.L⁻¹, amostras de Pacatuba em 25 de maio de 2019 e Pacatuba em 23 de novembro de 2019, com destaque em vermelho para os compostos bisfenol A (Tr 6,4 min) e dibutilftalato (8,7min).

As análises cromatográficas de Otomo (2015) indicaram presença de bisfenol A (1.061 ng.L^{-1}) e dibutilftalato (12.921 ng.L^{-1}) nas águas da Represa do Guarapiranga em São Paulo. No estudo de Machado et al (2016) avaliou-se contaminantes em amostras de água bruta e potável das regiões mais populosas do Brasil. A determinação dos compostos foi realizada por extração em fase sólida seguida por análise por meio de cromatografia líquida e espectrometria de massa. Cafeína, triclosan, atrazina, fenolftaleína e bisfenol A foram encontrados em pelo menos uma das amostras coletadas. Cafeína e atrazina foram as substâncias mais freqüentemente detectadas tanto na água potável quanto na fonte. Concentrações de cafeína na água potável variou de $1,8 \text{ ng.L}^{-1}$ a valores acima de $2,0 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, enquanto as concentrações de água da fonte variou de 40 ng.L^{-1} a cerca de $19 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Para a atrazina, as concentrações foram encontradas na faixa de $2,0$ a $6,0 \text{ ng.L}^{-1}$.

Maynard et al (2019) investigaram a ocorrência de diversas substâncias químicas utilizadas em atividades do cotidiano em um Sistema de Abastecimento de Água na zona rural do nordeste brasileiro. Foram coletadas amostras de água bruta (subterrânea e superficial) e de água tratada (rede de distribuição e reservatório). Os resultados demonstraram que 50% das amostras apresentaram cafeína, seguido do colesterol (45,5%), dietilftalato (31,81%), dibutilftalato (31,81%), bisfenol A (18,18%) e estradiol (4,54%).

5.3 Determinação de microplásticos na água do rio e na areia da praia

5.3.1 Microplásticos na água superficial

Foram realizados nove arrastos horizontais (Pacatuba, Propriá, Brejo Grande e Santana de São Francisco). As amostras coletadas passaram pelos procedimentos de peneiramento úmido, secagem, pesagem, processo oxidativo para degradação da matéria orgânica e separação por densidade.

Os possíveis microplásticos foram pesados e a inspeção visual realizada por meio de microscópio estereoscópico onde realizou-se registro fotográfico para a análise no *software* Axio Vision LE64. Os resultados da pesagem e número de itens podem ser observados na Tabela 12 e alguns exemplos dos fragmentos na Figura 29.

Tabela 12. Resultado da pesagem dos possíveis microplásticos encontrados nas coletas realizadas em Brejo Grande, Pacatuba, Propriá e Santana de São Francisco.

LOCAL	Data	Massa antes extração (g)	Massa dos possíveis microplásticos (g)	Número de itens
BG	25.08.18	0,5292	0,0058	50
	06.08.19	2,3100	0,0133	44
PC	20.06.18	0,2541	0,0018	28
	21.05.19	0,3774	0,0031	17
PR	27.08.18	0,2731	0,0014	72
	31.01.19	0,9822	0,0203	104
	08.08.19	0,9330	0,0013	3
SF	31.01.19	0,3982	0,0060	136
	08.08.19	0,2755	0,0040	32

Legenda: BG-Brejo Grande, PC- Pacatuba, PR-Propriá, SF-Santana de São Francisco

De acordo com a Figura 29, pode-se observar alguns exemplos de possíveis microplásticos. Como não se pode confirmar que alguns fragmentos sejam microplásticos, estes devem ser encaminhados para análise de espectroscopia de infravermelho para qualificação da identidade química.

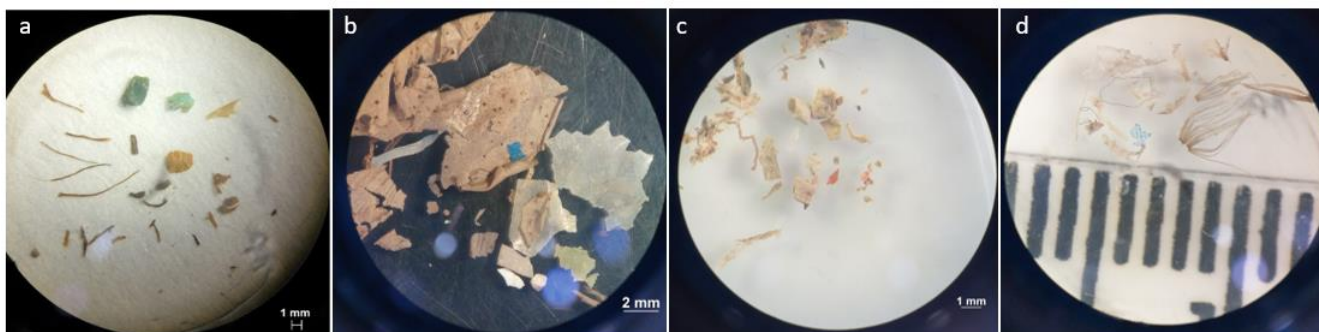


Figura 29- Exemplo dos possíveis microplásticos encontrados nas amostras; a. rio Parapuca (Pacatuba); b. rio Parapuca (Brejo Grande); c. rio São Francisco (Propriá); d. rio São Francisco (Santana de São Francisco).

São diversos os protocolos utilizados para este tipo de análise. No Brasil, o estudo conduzido por Santos *et al.* (2020) teve por objetivo analisar a presença de microplásticos na coluna d'água dos municípios de Glória e Paulo Afonso, no Estado da Bahia. As coletas foram realizadas utilizando redes de plâncton (aberturas de 64 cm e malha de 160 μ m), com isso coletou-se cerca 1 L de amostra.

Em contrapartida, um estudo realizado em Taiwan no sistema do Rio Fengshan, optou por realizar a coleta utilizando um balde de aço inoxidável pendurado na margem média do rio, sendo coletados cerca de 50 litros de água superficial, a água foi passada em peneiras de malha nos tamanhos de 50, 297 e 5000 μ m. As partículas superiores a 50 μ m foram coletadas. Em laboratório, os materiais foram secos em um forno a 50 °C e submetidos à separação por densidade em solução de cloreto de zinco (ZnCl_2) (densidade: 1,8 g.cm^{-3}) para isolar os microplásticos por flotação (TIEN, WANG, CHEN, 2020).

Jiang *et al.*, (2018) coletaram amostras de trinta litros de água superficial (0 - 30 cm de profundidade) por um amostrador de grande fluxo, onde a água recolhida foi filtrada e todos os sólidos recolhidos na peneira foram armazenados em frasco de vidro de 1 L com água deionizada com conservante.

No estudo de Figueiredo e Vianna (2018) as amostras foram coletadas por transporte neustônico na Baía de Guanabara e microplásticos estavam presentes em todas as amostras (N = 36), a abundância destes foi superior à de outros ecossistemas marinhos.

É importante destacar que dependendo da metodologia utilizada e local amostrado os resultados podem ser diferentes impactando na abundância da poluição microplástica. A Tabela 13 traz a abundância de microplásticos em água em alguns estudos analisados.

Tabela 13. Abundância de microplásticos na coluna d' água em estudos no mundo

Local	Abundância (itens.m ⁻³)	Referência
Estuário Goiana, Brasil	0,26	Lima <i>et al.</i> (2014)
Estuário Yangtze na China	4137	Zhao <i>et al.</i> (2014);
Lago de West Dongting-China	616,67 - 2.216,67	Jiang <i>et al.</i> (2018)
Baía de Guanabara - Brasil	4,8 - 11	Figueiredo e Vianna (2018)
Taiwan	334 - 1058	Tien, Wang, Chen (2020)

Com a inspeção visual e microscópica foi possível realizar a classificação por cor e forma (Figura 30).

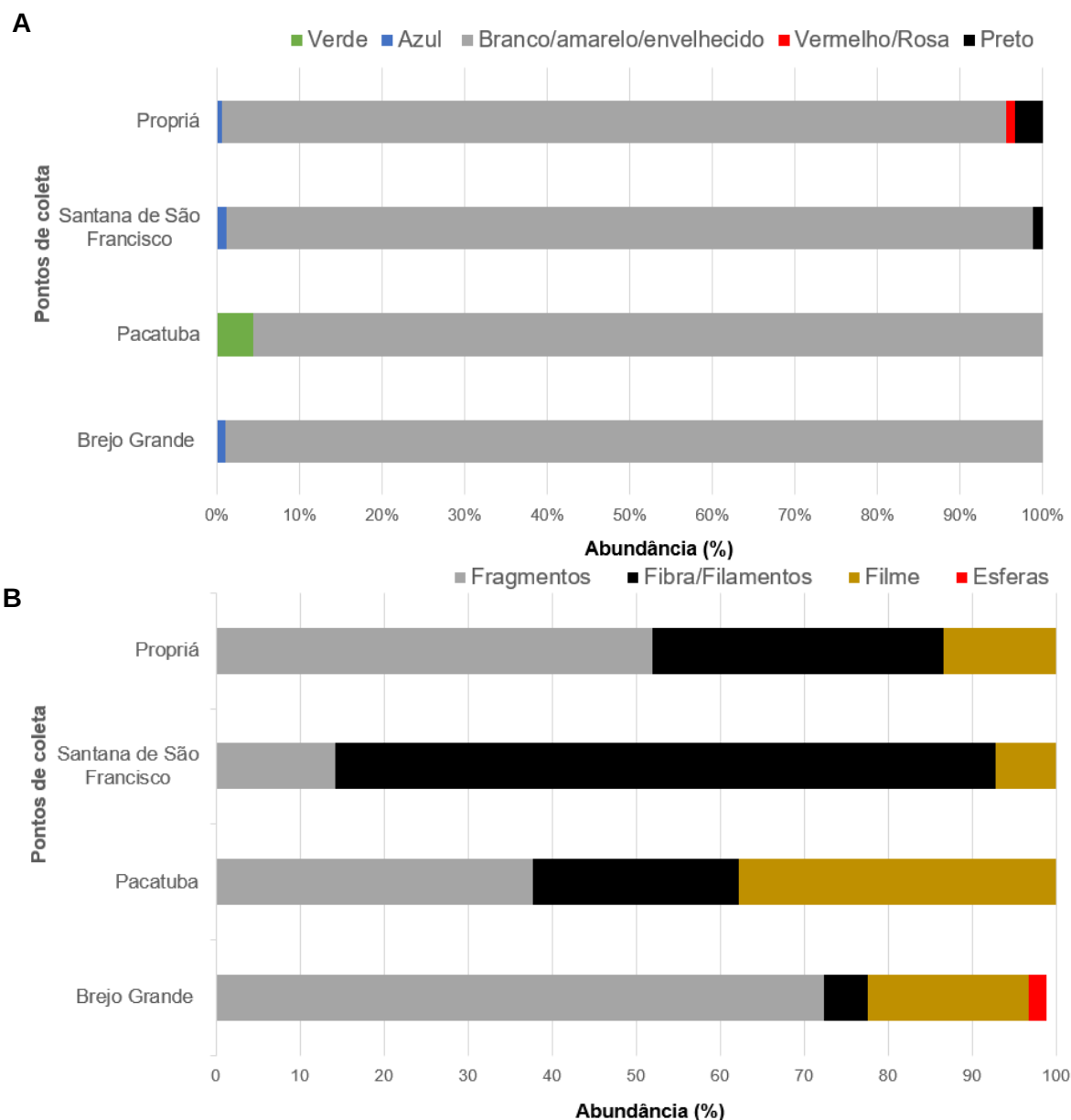


Figura 30- Prevalência (%) de possíveis microplásticos na água superficial por cor (A) e forma (B).

Nos resultados obtidos, os possíveis microplásticos foram qualificados em cinco classes de cores (verde, azul, branco/amarelo/envelhecido, vermelho/rosa e preto) o branco foi o predominante em todos os pontos de coleta, acima de 90%.

Reisser *et al.* (2013) procuraram caracterizar e estimar a presença de plástico em águas superficiais da Austrália, e foi capaz de captar cerca de 839 pedaços, em sua grande maioria de cor branca ou transparente (84,7%), havendo presença de material na cor azul (8,3%) e 7% composto por outras cores.

Já uma pesquisa realizada no noroeste do Oceano Pacífico com o objetivo de investigar a abundância, distribuição espacial e características de microplásticos em água superficial, obteve uma abundância média de cerca de $1,0 \times 10^4 \text{ km}^{-2}$ de microplásticos.

Comprovando novamente a dominância da cor branca com cerca de 57,4%, seguido por transparente (22,8%), verde (6,6%), preto (6,4%), azul (2,8%), amarelo (2,4%) e roxo (1,5%) (PAN *et al.*, 2019).

Em relação aos formatos dos possíveis microplásticos a maioria eram fragmentos seguidos por fibras/filamentos.

Na revisão sobre microplásticos em ecossistemas aquáticos no Brasil de Castro *et al.* (2018) observou-se que 48% dos estudos estavam associados a biota e apenas um estudo em água doce. Assim, os autores destacam que o monitoramento em ecossistemas de água doce merece atenção, já que apenas um dos estudos foi realizado neste ambiente. Os estudos microplásticos são importantes para avaliar os riscos e impactos e aprimorar o monitoramento desse poluente no meio aquático, em a fim de contribuir para a conscientização pública, planejamento ambiental e processos de gestão da zona costeira.

A Figura 31 trata-se da análise por microscópio da membrana de filtração de uma amostra de 1 L de água superficial do rio São Francisco no ponto de Propriá em 31 de janeiro de 2019. Onde, pode-se observar a presença de possíveis filamentos/fibras plásticas na cor azul (A) e verde (B) além de outras na cor branco/envelhecido.

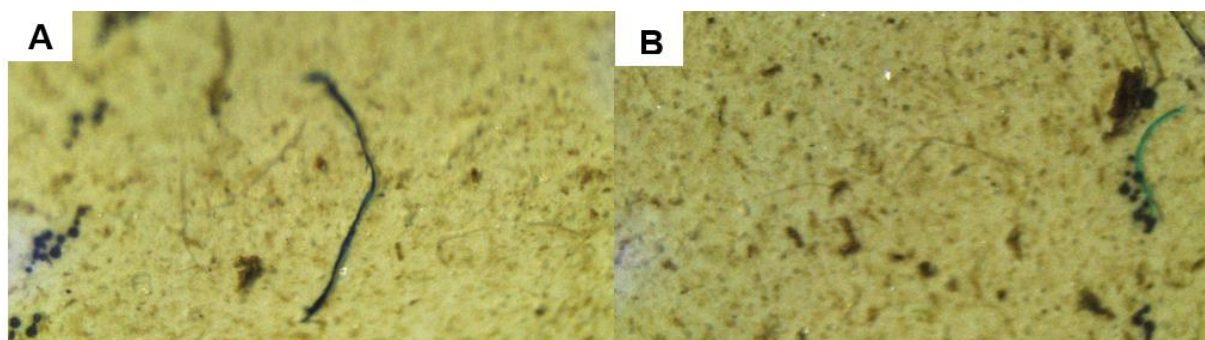


Figura 31- Possíveis filamentos/fibras plásticas na amostra de água superficial do rio São Francisco no ponto de coleta em Propriá no dia 31 de janeiro de 2019.

Destaca-se que só foram analisadas as membranas das amostras de água superficial de Propriá e Brejo Grande, como uma metodologia complementar. Não sendo possível realizar as demais por conta da pandemia. Com relação amostra de Brejo Grande, não foi possível observar nenhum material possível microplástico devido a grande quantidade de matéria orgânica retida na membrana.

5.3.2 Microplásticos na areia da praia

A amostragem de microplásticos na areia da praia foi realizada na praia de Ponta dos Mangues (Pacatuba) e na praia de Carapitanga (Brejo Grande). As faixas de areia destas

praias estão situadas entre o rio Parapuca e o oceano. Sendo assim, as amostras de areia coletadas foram submetidas ao processo de determinação da massa, extração, e inspeção visual. O peso inicial da amostra seca, peso dos possíveis microplásticos, e o número de itens estimado podem ser observados na Tabela 14 e exemplos dos fragmentos encontrados na Figura 32.

Tabela 14. Resultados da quantificação dos possíveis microplásticos na areia

PONTO DE COLETA	Data	Massa total da areia seca (g)	Massa dos possíveis microplásticos (g)	Número de itens por m ² **
BG*	01.02.19	622,00	0,1106	9,20
	06.08.19	657,00	0,4001	20,80
PC	20.06.18	650,00	0,2004	10,8
	21.05.19	527,00	0,2547	22,80
	16.12.19	698,00	0,1398	20,40

*Brejo Grande possui uma coleta de areia de praia a menos devido fatores logísticos e de natureza para chegar até o local de coleta. ***Número de itens coletados em dez quadrantes (50 x 50 cm), totalizando uma área de 2,5m². Este número de itens é estimado devido a fragmentação de algumas partículas, o que dificulta a contagem.

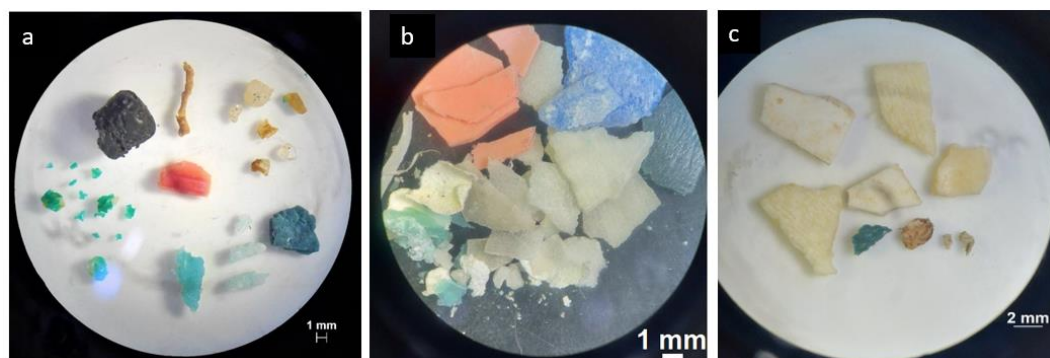


Figura 32- Exemplos de possíveis microplásticos extraídos das amostras de areia; a. Praia de Ponta dos Mangues - 20/06/2018(Pacatuba); b. Praia de Ponta dos Mangues-21/05/2019(Pacatuba); c. Praia de Carapitanga- 01/02/2019 (Brejo Grande).

A ocorrência e abundância de microplásticos em sedimentos da praia vêm sendo investigada em todo o mundo. A Tabela 15 mostra as concentrações de microplásticos em areia de praia no mundo.

Tabela 15. Concentrações de microplásticos em areia de praia no mundo

Local	Concentração	Referência
Costa Francesa	67 ($\pm$ 76) itens.kg ⁻¹	Phuong <i>et al.</i> (2018)
Chile	1 - 805 itens.m ⁻²	Hidalgo-Ruz, Thiel (2013)
Índia	81,4 mg.kg ⁻¹	Reddy <i>et al.</i> (2006)
Coreia do Sul	913 itens.m ⁻²	Heo <i>et al.</i> (2013)
Coreia do Sul	27.606 itens.m ⁻²	Lee <i>et al.</i> (2013)
Brasil	60 itens.m ⁻²	Ivar do Sul <i>et al.</i> (2009)
Portugal	3 - 280 itens.m ⁻²	Prata <i>et al.</i> (2019)
Colômbia	3 - 1387 itens.m ⁻²	Gárces-Ordóñez <i>et al.</i> (2020)
Taiwan	80 - 480 itens.kg ⁻¹	Chena, Chena (2020)
Peru	489,7 $\pm$ 143,5 itens.m ⁻²	De-La-Torrea <i>et al.</i> 2020
Guatemala	279 itens.m ⁻²	Mazariegos-Ortíz <i>et al.</i> (2020)
Tailândia	420 - 200.000 itens.kg ⁻¹	Bissen, Chawchai (2020)
México	31,7– 545,8 itens.m ⁻²	Alvarez-Zeferino <i>et al.</i> (2020)

Estudos como o de Dodson *et al.* (2020) mostraram concentrações de partículas microplásticas (1.410 $\pm$ 810 por kg de sedimento seco) mesmo em estuários protegidos e aparentemente não poluídos como da praia da Virgínia e da Carolina do Norte nos Estados Unidos. Enquanto no estudo de Urban-Malinga *et al.* (2020) no sul do Mar Báltico em 12 diferentes praias (em termos de intensidade de exploração turística, urbanização e características dos sedimentos) as concentrações médias variaram entre 76 e 295 itens por kg de sedimento seco.

Cabe destacar que as praias arenosas têm sido o foco principal de estudos que avaliam a abundância de microplásticos, entretanto, as metodologias usadas em estudos no Brasil e no mundo e as unidades de medidas pelas quais os autores apresentaram os resultados são amplos, o que dificulta a comparação de resultados entre lugares diferentes (CASTRO *et al.* 2018). Além disso, enquanto alguns estudos abrangem transectos inteiros de praia (perpendiculares à linha de costa), outros estudaram zonas litorâneas específicas (VAN CAUWENBERGHE *et al.*, 2015). Assim, escolher o local ou zona apropriada para a avaliação de microplásticos em praias pode não ser tão simples, mas apresenta um fator crítico na avaliação da poluição por microplásticos em regiões costeiras (KIM *et al.*, 2015).

De acordo com Hidalgo-Ruz *et al.* (2012), essa falta de uniformidade entre os estudos

explica por que a distribuição de microplásticos nas praias ainda é pouco compreendida, e há necessidade de examinar sistematicamente zonas de acumulação de microplásticos. A poluição microplástica da areia da praia requer um sistema de gestão adequado com leis e regulamentos apropriados e uma campanha de conscientização pública para reduzir efeitos dos microplásticos nos organismos e seus ecossistemas (BISSEN; CHAWCHAI, 2020).

A Figura 33 é a prevalência dos possíveis microplásticos coletados em sedimentos arenosos dos pontos de coleta (%) em função da cor e da forma (B).

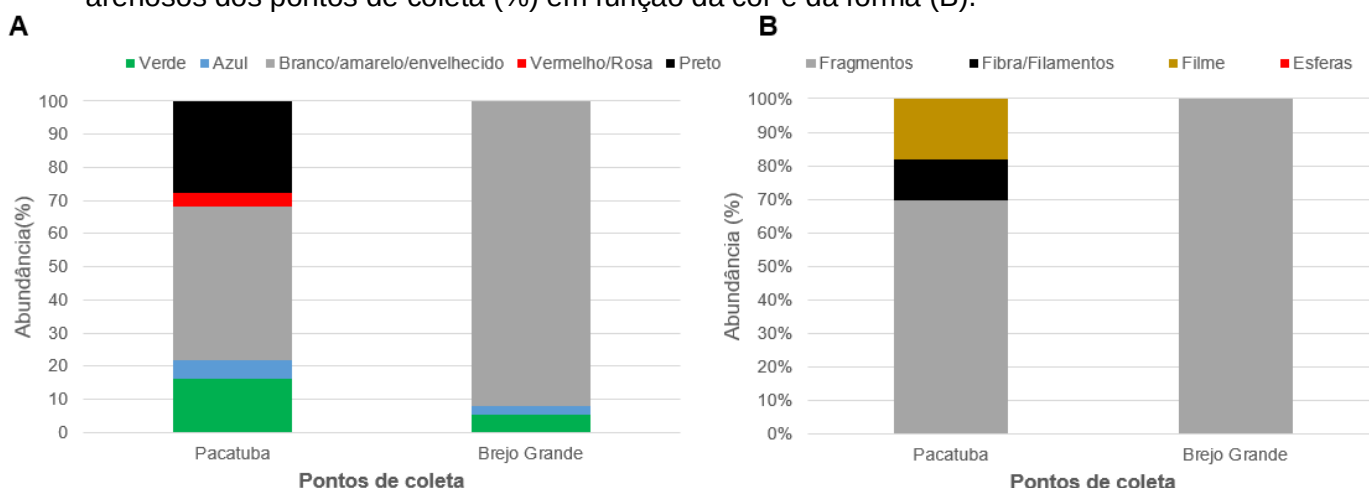


Figura 33- Distribuição dos possíveis microplásticos coletados em sedimentos arenosos dos pontos de coleta (%) em função da cor (A) e em função da forma (B).

Em relação as cores, prevaleceu a classe branco/amarelo/envelhecido, seguido por verde e azul. Já os formatos dos possíveis microplásticos, a maioria eram fragmentos.

Uma pesquisa realizada em sedimentos intertidais no Golfo da Biscaia, França, procurou avaliar a contaminação por microplásticos (MPs). Os autores encontraram uma média de 67 ($\pm$ 76) MPs por kg de sedimentos secos, observando a predominância das cores cinza (60%) e branco (13%), sendo que no total foram observadas 8 cores (cinza, vermelho, branco, verde, preto, azul, rosa e amarelo) (Phuong *et al.*, 2018).

A pesquisa de Carvalho e Baptista Neto (2016) obteve concentrações de microplásticos que variaram de 12 a 1300 partículas por m² nas praias da Baía de Guanabara, localizada no sudeste do Brasil. Fibras, fragmentos, isopor e pellets representaram 8766 partículas, com fragmentos microplásticos representando 56% do total de detritos detectados, seguidos por fragmentos de isopor (26,7%), pelotas (9,9%) e fibras (7,2%). Phuong *et al.* (2018) também obtiveram uma predominância de fragmentos, cerca de 84%, porém, somente encontraram mais um tipo de forma plástica, sendo esses os filamentos (16%).

5.4 Inventário de macroplásticos na areia da praia do estuário do rio São Francisco

Tendo em vista que a origem dos microplásticos é, em sua maioria, a fragmentação de itens plásticos maiores, os macroplásticos foram coletados na praia de Ponta dos Mangues (Pacatuba) e Carapitanga (Brejo Grande). A quantificação do material coletado pode ser observada na Tabela 16.

Tabela 16. Quantificação dos macroplásticos coletados em Pacatuba e Brejo Grande

Material coletado	Pacatuba			Brejo Grande	
	20/06/2018	21/05/2019	16/12/2019	01/02/2019	06/08/2019
Aparatos de pesca (g)	7,10	142,00	1298,00	42,00	11,00
Garrafas, copos, rótulos (g)	15,50	582,00	416,00	214,00	0
Sacos, embalagens e similares (g)	8,20	136,00	60,00	19,00	33,00
Tampas e fragmentos (g)	5,40	229,00	90,00	84,00	56,00
Outros (g)	0	371,00	593,00	192,00	119,00
Total (g)	36,20	1460,00	2457,00	551,00	219,00

Na Figura 34 é possível visualizar o total de macroplásticos coletados em cada ponto de coleta com as respectivas datas de coleta. Observa-se que em Pacatuba houve uma tendência de aumento na quantidade de macroplásticos coletados na areia da praia. Já em Brejo Grande, na praia de Carapitanga, observou-se um decréscimo. Um dos fatores que pode justificar esta diminuição, seria o avanço da maré observado na praia e o soterramento dos resíduos depositados lá.

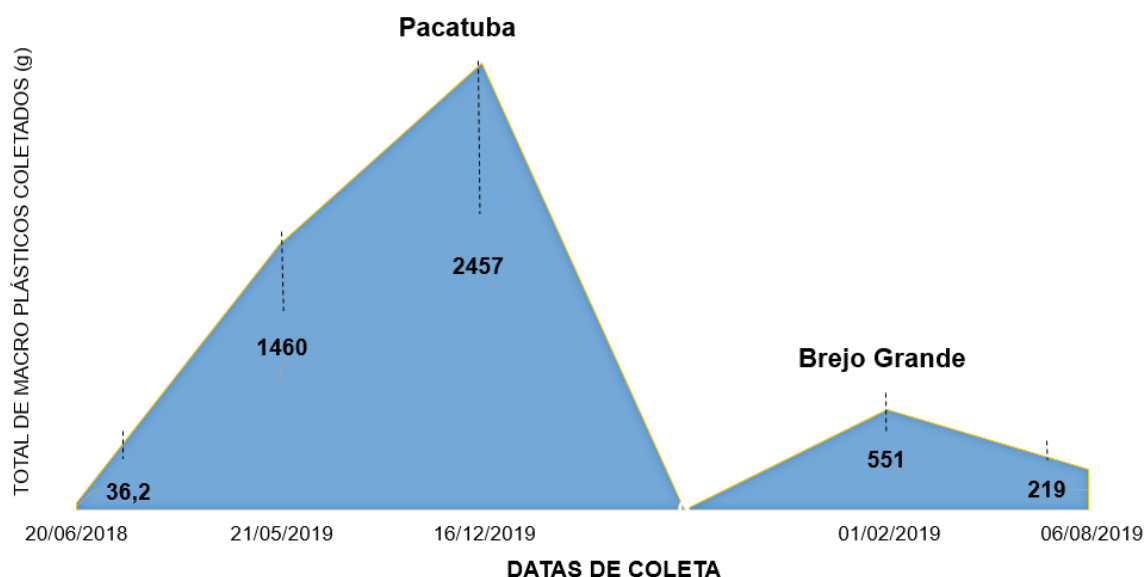


Figura 34- Gráfico do total de macroplásticos coletados (g) em areia de prais nos municípios de Pacatuba e Brejo Grande, estado de Sergipe/Brasil, entre 2018 e 2019.

Após a quantificação, foi realizada a classificação em: aparatos de pesca, garrafas/copos/rótulos, sacos/embalagens/similares, tampas/fragmentos e outros (Figura 35)

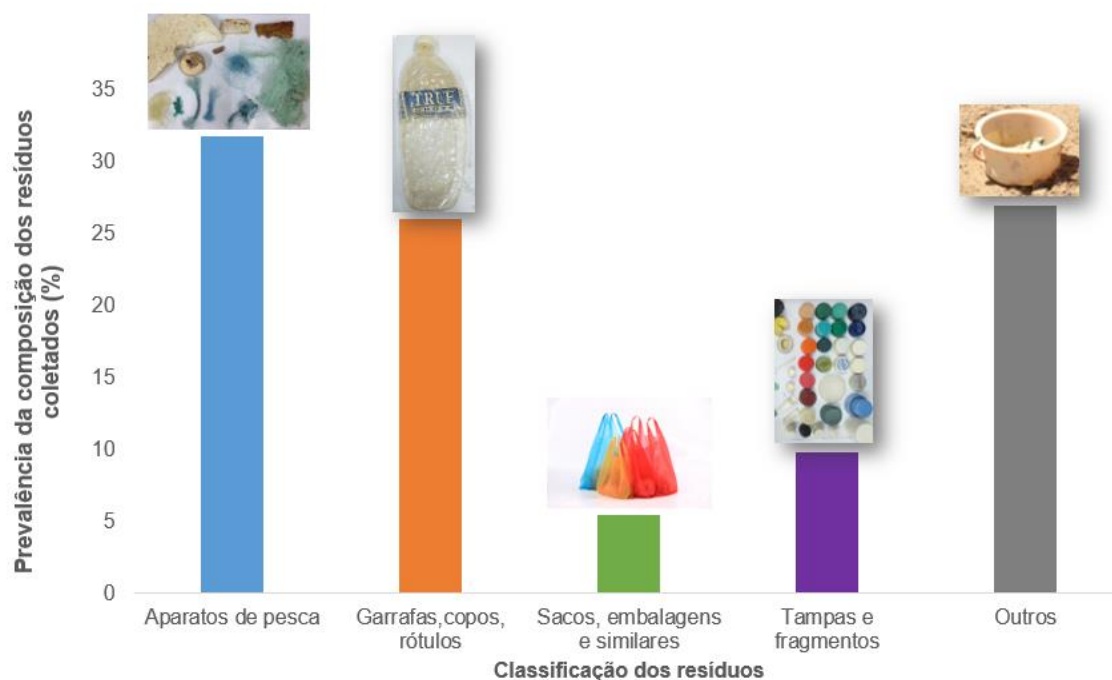


Figura 35. Gráfico referente a prevalência das classes dos macroplásticos coletados em Pacatuba e Brejo Grande entre 2018 e 2019.

Foram realizados registros fotográficos do material coletado, podendo destacar os aparatos de pesca, embalagem de produto químico (resina, óleo, etc), e tampas e fragmentos plásticos (Figura 36).



Figura 36. Registros fotográficos destacando alguns materiais coletados a) Aparatos de pesca b) embalagem de produto químico (resina) c) tampas e fragmentos plásticos; d) outros.

Dentre as garrafas e seus rótulos, uma garrafa da China, duas da Índia e um rótulo de água da Malásia (Figura 37).

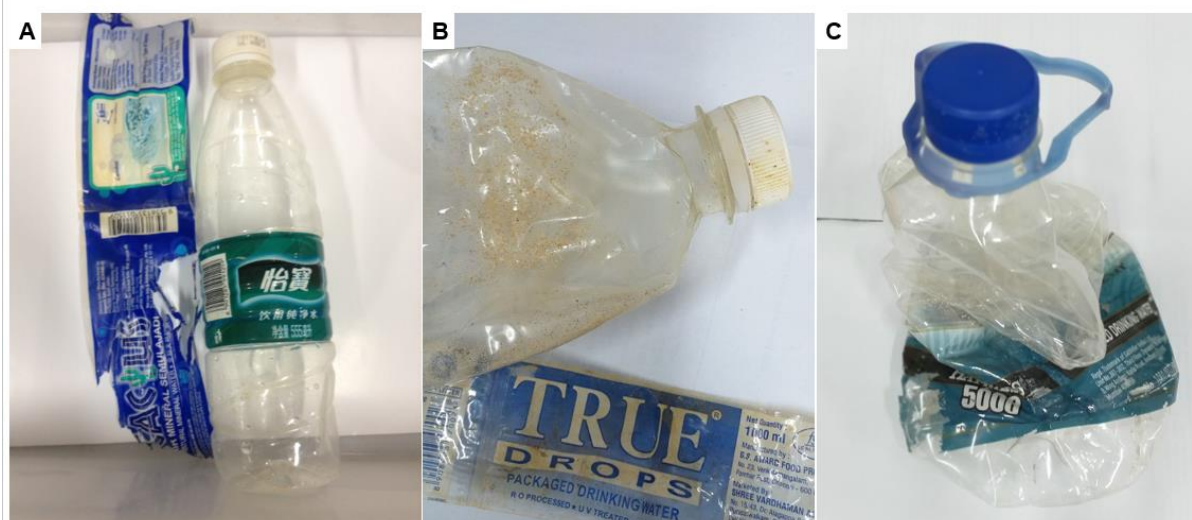


Figura 37. Garrafas e rótulos de origem internacional; a) rótulo da Malásia e de China; b) Tamil Nadu, Índia; c) Mumbai, Índia.

A poluição de plástico foi avaliada por Gárces-Ordóñez *et al.* (2020) em 43 praias arenosas da Colômbia. As quantidades de macroplástico variaram de 35 ± 15 a 81 ± 23 itens por 100 m. De acordo com os autores, a poluição do plástico é um problema global que representa uma ameaça aos ecossistemas costeiros, marinhos, meios de subsistência de comunidades e requer soluções eficazes e adaptáveis às condições locais.

A coleta de dados de resíduos na praia fornece informações sobre quantidades, tendências e as fontes destes resíduos. Essas informações podem ser usadas para elaboração de medidas de mitigação eficazes e também para avaliar a eficácia da legislação e regulamentação existentes (OSPAR, 2010).

Plásticos e seus fragmentos são a maioria dos detritos poluindo praias estuarinas. A maioria desses fragmentos vêm de itens descartados dentro do estuário ou da bacia do rio. O caso de itens relacionados à pesca ilustra bem como um item grande usado ao seu limite e descartado inadequadamente pode se fragmentar em tamanhos pequenos o suficiente para ameaçar a biota em diferentes formas (emaranhamento e depois ingestão). Portanto, independentemente tamanhos e tipos, impactos na biota aquática e nas populações humanas surgem quando os plásticos são descartados no meio ambiente (IVAR DO SUL E COSTA, 2013).

5.5 Análise integrada dos resultados

Foi realizada Análise de Componentes Principais, onde as duas primeiras componentes explicam 71% da variabilidade dos dados. A Figura 38 mostra a composição de três grupos entre as amostras: A direita, o grupo formado pelas amostras de água salobra/salina. A esquerda está o grupo com a maioria das amostras de água doce, destacando as amostras 12 e 17 que foram influenciadas pela quantidade de dibutilftalato; já o último grupo no quadrante inferior com a amostra de água doce número 9 foi influenciada pela quantificação do bisfenol A.

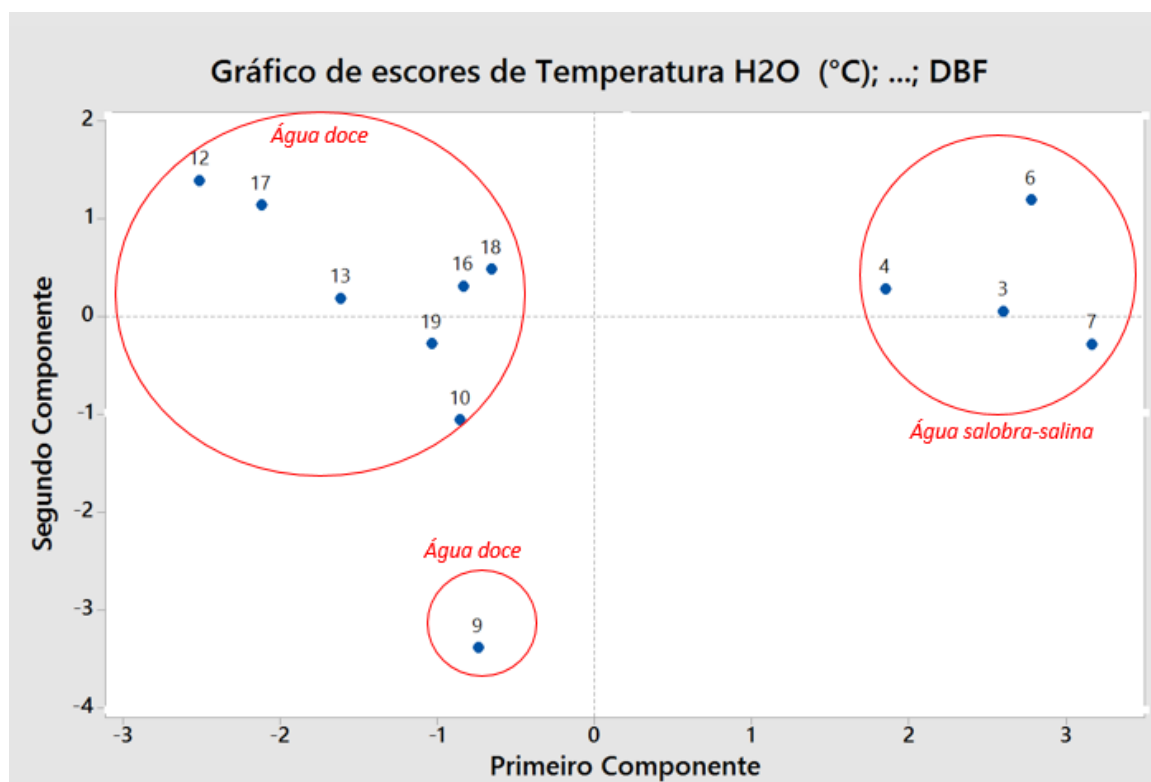


Figura 38- Análise das Componentes Principais das amostras² de água dos pontos de coleta de Brejo Grande, Pacatuba, Propriá e Santana do São Francisco.

Na Figura 39 pode-se observar a influência dos parâmetros na formação dos grupos das amostras analisadas, onde, destaca-se que o grupo da água salobra foi influenciado principalmente pelos parâmetros salinidade, sólidos totais dissolvidos e condutividade.

² Legenda das amostras:

1- Brejo Grande (20/02/2018); 2-Brejo Grande (25/08/2018); 3- Brejo Grande (01/02/2019); 4- Brejo Grande (06/08/2019); 5-Pacatuba (20/06/2018); 6-Pacatuba (23/11/2018); 7-Pacatuba (21/05/2019); 8- Pacatuba (16/12/2019); 9-Propriá lançamento de efluentes (14/03/2018); 10-Propriá pós ponte (14/03/2018); 11-Propriá lançamento de efluentes (27/08/2018); 12-Propriá pós ponte (27/08/2018); 13-Propriá lançamento de efluentes (31/01/2019); 14-Propriá pós ponte (31/01/2019); 15-Propriá lançamento de efluentes (08/08/2019); 16-Propriá pós ponte (08/08/2019); 17-Santana de São Francisco (31/01/2019); 18- Santana de São Francisco (08/08/2019); 19-Santana de São Francisco (19/12/2019).

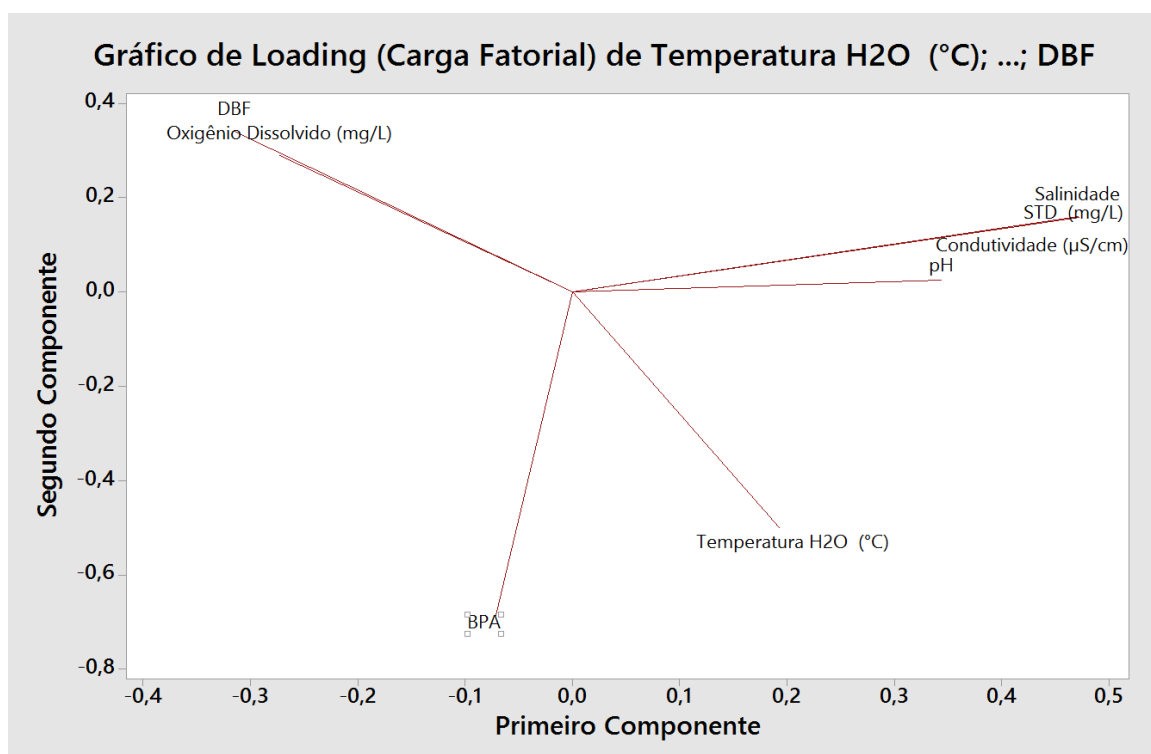


Figura 39- Carga fatorial com base na Análise de Componentes Principais dos parâmetros de qualidade de água analisados nas de água coletadas nos pontos de coleta de Brejo Grande, Pacatuba, Propiá e Santana do São Francisco.

Abaixo segue Dendrograma da distância Euclideana que revela a similaridade entre as amostras analisadas (Figura 40).

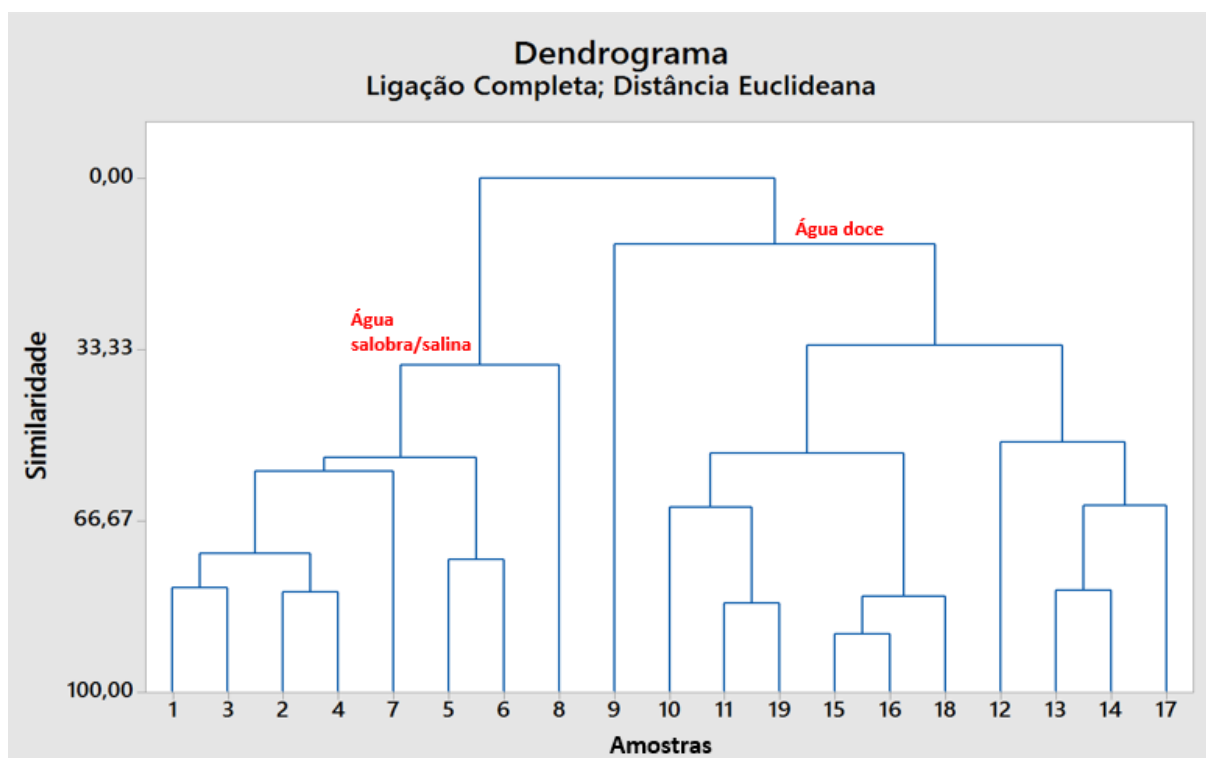


Figura 40 - Dendrograma da similaridade com base nos parâmetros de qualidade de água analisados

nas de água coletadas nos pontos de coleta de Brejo Grande, Pacatuba, Propriá e Santana do São Francisco.

Uma outra forma de visualizar os resultados gerais é a Tabela 17, onde, pode-se observar um resumo dos resultados das análises realizadas nesta pesquisa: parâmetros físico-químicos, desreguladores endócrinos, microplásticos e macroplásticos. Em vermelho destaca-se os parâmetros mais que obtiveram resultados mais críticos.

Tabela 17. Tabela integrada dos resultados das análises físico-químicas, micro plásticos e macroplásticos.

PONTOS DE COLETAS / DATAS DAS COLETAS		NUMERO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS FORA DA LEGISLAÇÃO (unid.)	QUANTIFICAÇÃO DOS PLASTIFICANTES DESREGULADORES ENDÓCRINOS QUANTIFICADOS EM ÁGUA SUPERFICIAL (BPA mg.L ⁻¹)	QUANTIFICAÇÃO DOS PLASTIFICANTES DESREGULADORES ENDÓCRINOS QUANTIFICADOS EM ÁGUA SUPERFICIAL (DBF mg.L ⁻¹)	MASSA DOS POSSÍVEIS MP EM ÁGUA (g)	MASSA DOS POSSÍVEIS MP EM AREIA (g)	MASSA DOS MACROPLÁSTICOS EM AREIA (g)
BREJO GRANDE-BG	20/02/2018	0	NA	NA	NA	NA	NA
	25/08/2018	1	NA	NA	0,0058	NA	NA
	01/02/2019	1	0,012	0	NA	0,11	551
	06/08/2019	2	0,009	0,03	0,0133	0,4	219
PACATUBA-PC	20/06/2018	1	NA	NA	0,0018	0,2004	36,2
	23/11/2018	0	0,009	0	NA	NA	NA
	21/05/2019	1	0,007	0	0,0031	0,2547	1460
	16/12/2019	1	NA	NA	NA	0,14	2457
PROPRIÁ-LE	14/03/2018	0	0,72	0,15	NA	NA	NA
	27/08/2018	1	NA	NA	0,0014	NA	NA
	31/01/2019	0	0,03	0,83	0,203	NA	NA
	08/08/2019	0	NA	NA	0,013	NA	NA
PROPRIÁ-PP	14/03/2018	0	0,11	2,3	NA	NA	NA
	27/08/2018	0	0,2	2,28	NA	NA	NA
	31/01/2019	0	NA	NA	NA	NA	NA
	08/08/2019	1	0,009	0,06	NA	NA	NA
SANTANA DE SÃO FRANCISCO-	31/01/2019	0	0,002	2	0,06	NA	NA
	08/08/2019	0	0,001	0	0,04	NA	NA
	16/12/2019	0	0,005	0,077	NA	NA	NA

*Onde, NA: Não analisado

Brejo Grande obteve dois parâmetros em desacordo com a legislação (oxigênio dissolvido e nitrato). Nesta região existem atividades de carcinicultura o que pode provocar a

degradação da matéria orgânica, entretanto, não se pode afirmar que esta atividade seja a causa principal dos resultados em desacordo com a legislação. Assim, recomenda-se trabalhos futuros para um monitoramento da qualidade da água na região.

Já as maiores concentrações de microplástico e macroplástico na areia foram obtidos no município de Pacatuba. A origem desses resíduos pode ser marítima (intencional ou não), por meio das embarcações que passam pela região por conta do porto de Sergipe, ou terrestre, pelo descarte inadequado de resíduos. Brejo Grande e Pacatuba, apesar de não possuir a urbanização as margens do rio tão intensa como Propriá, tem a pesca, carcinicultura, agricultura e turismo como atividades que também geram impactos negativos para o ambiente.

Os maiores valores com relação aos plastificantes bisfenol A e dibutilftalato e microplásticos em água superficial, foram observados no município de Propriá. Estes valores podem estar relacionados aos impactos da urbanização nesta região - o despejo de efluentes domésticos no rio São Francisco e o descarte inadequado de resíduos plásticos que podem liberar estas substâncias no meio. Além disso, o rio São Francisco traz uma carga de todo o seu percurso e todas as atividades que são realizadas neste caminho.

A Figura 41 é uma representação gráfica do resumo dos principais resultados obtidos nas estações de análise neste trabalho. Onde, observa-se na seta maior, o rio São Francisco passando pelas cidades de Propriá (cor amarela) e Santana de São Francisco (cor laranja) e o encontro com o afluente Parapuça (seta menor) que passa por Brejo Grante (cor verde) e Pacatuba (cor marrom), e, ambos têm encontro com o oceano Atlântico. Todos os detalhes dos ícones podem ser observados na legenda.

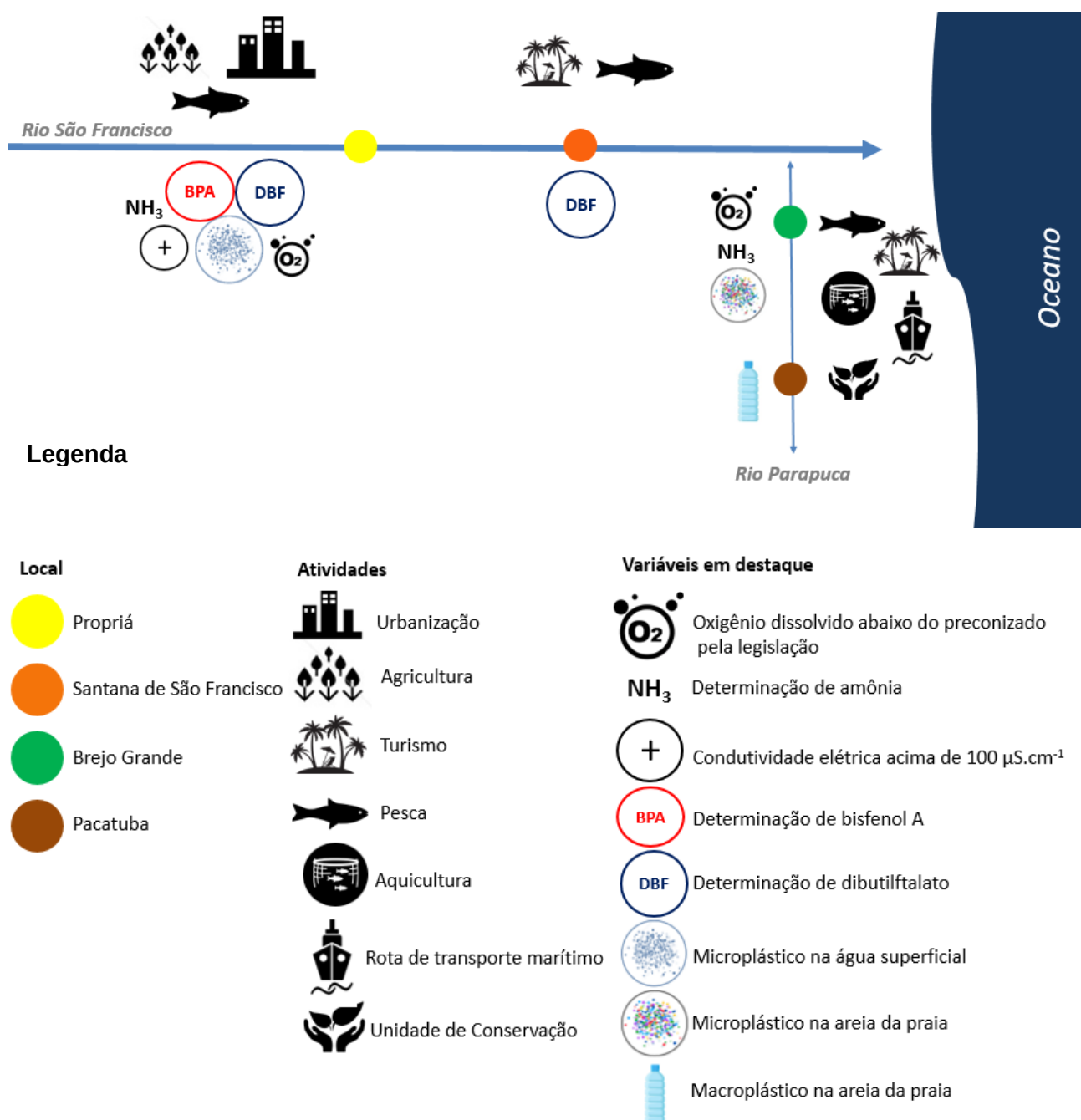


Figura 41- Representação gráfica das variáveis que se destacaram nas estações de estudo.

6 CONCLUSÃO

Os parâmetros físico-químicos e químicos de qualidade de água analisados nesta pesquisa apresentam-se, em sua maioria, dentro dos padrões estabelecidos pela legislação vigente. Entretanto, cabe destacar algumas variações, em relação ao oxigênio dissolvido nas cidades de Propriá, Pacatuba e Brejo Grande, além da determinação de amônia em algumas amostras de Propriá, o que deve ser avaliado.

Quanto a determinação dos plastificantes desreguladores endócrinos por cromatografia líquida, pode-se concluir que a quantificação de bisfenol A foi realizada em 100% das amostras e o dibutilftalato em 67% das amostras, o que revela indícios da contaminação antrópica das águas do rio São Francisco e seu afluente Parapuca.

Além disso, com a quantificação e classificação dos micros e macroplásticos na região estuarina, principalmente no entorno de Unidade de Conservação, alerta para a vulnerabilidade desses ambientes que recebem a carga final de toda a trajetória do rio até chegar ao mar.

Desse modo, pode-se concluir que a integração das metodologias abordadas para realização de uma avaliação interdisciplinar no estuário do rio São Francisco é importante, e permite a análise conjunta e separada de cada tema. Isso possibilita um olhar diferenciado para as questões pouco abordadas na bacia, como, desreguladores endócrinos e microplásticos, além de proporcionar informações tanto para a comunidade local quanto para tomadores de decisão.

Ressalta-se importância dos materiais plásticos para diversos usos, principalmente para usos relacionados a saúde (produtos hospitalares, de higiene e proteção individual e coletiva), entretanto, onde for possível, a substituição desta matéria prima, por outras mais sustentáveis devem ser incentivadas. Além disso, a sociedade deve fazer o uso consciente desses materiais e o descarte adequado. Em contrapartida, é essencial a coleta dos resíduos plásticos e a destinação final adequada, além disso, o incremento da economia circular é essencial e deve diminuir de certa forma os possíveis impactos gerados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGB Peixe Vivo. TDR Região Foz do Rio São Francisco-SE. 2015. 64p

AKSO – Produtos Eletrônicos. Medidor Multiparâmetro à Prova d'Água - Micro 20. Disponível em:

<https://www.akso.com.br/produto/fotometros/medidor_multiparametro_a_prova_d_agua_micro_20-344>. Acesso em: 28 fev. 2020.

ALAMMARI, A.M.; KHAN, M.R.; AQEL, A. (2020). Trace identification of endocrine-disrupting bisphenol A in drinking water by solid-phase extraction and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of King Saud University – Science* 32 1634–1640. doi: 10.1016/j.jksus.2019.12.022.

ANDERSON, J.C.; PARQUE, B.J.; PALACE, V.P. (2016) “Microplásticos em ambientes aquáticos: Implicações para o ecossistema canadense”. *Rev. Poluição ambiental*. vol.218 p.p.269-280.

ANDRADY, A.L. (2015) “Persistence of plastic litter in the oceans.” In: Bergmann, M., Gutow, L. & Klages, M. *Marine anthropogenic litter*. Berlin: Springer, p. 447.

ANVISA, Anvisa Agência Nacional de Vigilância Sanitária [online] 2017. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/alimentos/embalagens/bisfenol-a>>. Acesso em: 12 set. 2017.

ARTHUR, C.; BAKER, J.; BAMFORD, H. (Eds.). (2009). “Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris”, p. 9–11.

AUTA, H.S.; EMENIKE, C.U.; FAUZIAH, S.H. (2017). Distribution and importance of microplastics in the marine environment: A review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environment International*. v. 102, p.165-176

AVAR, P; ZRÍNYI, Z; MAÁSZ, G; TAKÁTSY, A; LOVAS, S; TÓTH, LÁSZLÓ G; PIRGER, Z. (2016). β -Estradiol and ethinyl-estradiol contamination in the Rivers of the Carpathian Basin. *Environ Sci Pollut Res* v.23 p.11630–11638

BARCIELA-ALONSO, M.C.; OTERO-LAVANDEIRA, N.; BERMEJO-BARRERA, P. (2017) Solid phase extraction using molecular imprinted polymers for phthalate determination in water and wine samples by HPLC-ESI-MS. *Microchemical Journal* v.132, p.233-237.

BARROWS, A.P.W.; NEUMANN C.A.; BERGER, M.L.; SHAW, S.D. Grab vs. neuston tow net: a microplastic sampling performance comparison and possible advances in the field. *Anal. Methods*, p.1-8, doi.org/10.1039/C6AY02387H (2016).

BESLEY, A.; VIJVE, M.G.; BEHRENS, P.; BOSKER, T.A standardized method for sampling and extraction methods for quantifying microplastics in beach sand, *Marine Pollution Bulletin* (2016).

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 3, 651-666, 2007.

BOMFIM, W. J. *A “luta pela terra” no processo de regularização fundiária de terroto quilombola: o caso da comunidade Brejão dos Negros (SE)*. [Tese] São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe. 2017. 253p

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Publicado no D.O.U, março-2005.

BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. Manual prático de análise de água. 1ª ed. - Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2004. 146 p.

BRITO, M. F. G.; MAGALHÃES, A. L. B. Brazil's development turns river into sea. *Science*. 2017. v.358, p. 179.

BRITTO, F.B.; VASCO, A.N.; NETTO, A.O.A.; GARCIA, C.A.B.; MORAES, G.F.O.; SILVA, M.G. Surface water quality assessment of the main tributaries in the lower São Francisco River, Sergipe. *Brazilian Journal of Water Resources*. RBRH, Porto Alegre, v. 23, e28, 2018. ISSN 2318-0331.

CABRERA, L.; COSTA, F. P. C.; PRIMEL, E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. *Química Nova*, Vol. 31, No. 8, 1982-1986, 2008.

CALDAS, S, S; ROMBALDI, C; CERQUEIRA, M, B, R; SOARES, B, M; PRIMEL, E, G. Avanços recentes da MSPD para extração de resíduos de agrotóxicos, PPCPs, compostos inorgânicos e organometálicos, Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande – FURG, 2013.

CALDERILLA, C., Maya, F., Leal, L. O., & Cerdà, V. (2018). Recent advances in flow-based automated solid-phase extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018.

CARNEIRO, F F; PIGNATI, W; RIGOTTO, R M; AUGUSTO, L G S. RIZOLLO, A; MULLER, N M; ALEXANDRE, V P. FRIEDRICH, K; MELLO, M S C. Dossiê ABRASCO – Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. ABRASCO, Rio de Janeiro, abril de 2012. 1ª Parte. 98p.

CARVALHO, D.G.; BAPTISTA NETO, J.A. Microplastic pollution of the beaches of Guanabara Bay, Southeast Brazil. *Ocean & Coastal Management* 128 (2016) 10-17.

CASTRO, R. O.; SILVA, M. L.; MARQUES, M. R. C.; ARAÚJO, F. V. (2016) Evaluation of microplastics in Jurujuba Cove, Niterói, RJ, Brazil, an area of mussels farming. *Mar Pollut Bull* v.110, p. 555-558. doi: 10.1016/j.marpolbul.2016.05.037.

CASTRO, R. O.; SILVA, M. L.; ARAÚJO, F. V. (2018). Review on microplastic studies in Brazilian aquatic ecosystems. *Ocean and Coastal Management*, v.165 p.385–400.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Mortandade de Peixes*. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/mortandade-peixes/alteracoes-fisicas-e-quimicas/contaminantes/amonia/>>. Acesso em: 27 fev. 2020.

CHAVES, K. S. Determinação dos desreguladores endócrinos bisfenol A, B-estradiol, 17 α -etinilestradiol e estrona no Rio Paraíba do Sul. Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Conversão de Biomassa) Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 134 p. 2016

CHEMSPIDER, Search and share chemistry [online] 2017. Disponível em: <<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.5770.html>>. Acesso em: 12 set. 2017.

CLAESSENS, M.; CAUWENBERGHE, L.V.; VANDEGEHUCHTE, M.B.; JANSSEN, C.R. New techniques for the detection of microplastics in sediments and field collected organisms.

Marine Pollution Bulletin 70 (2013) 227–233.

CLAESSENS, M.; MEESTER, S.; VAN LANDUYT, L.; CLERCK, K.; JANSSEN, C. R. (2011) Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Marine Pollution Bulletin*. v. 62 p.2199–2204

CLARK A.E., YOON S., SHEESLEY R.J., USENKO S. *Pressurized liquid extraction technique for the analysis of pesticides, PCBs, PBDEs, OPEs, PAHs, alkanes, hopanes, and steranes in atmospheric particulate matter*. 2015

Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco – CBHSF (2020). Disponível em: <<https://cbhsaofrancisco.org.br/a-bacia/>>. Acesso em: 04 ago. 2020.

COSTA, E. M. F.; SPRITZER, P. M.; HOHL, A.; BACHEGA, T. A. S. S (2014). Effects of endocrine disruptors in the development of the female reproductive tract. *Arq Bras Endocrinol Metab*. 58(2): p.153-161

COSTA, J. P. (2018) “Micro and nanoplastics in the environment: research and policymaking.” *Current Opinion in Environmental Science & Health*, v. 1, p. 12-16.

COTTA, J. A. O; REZENDE, M.O.O; LANDGRAF, M.D. Avaliação de solventes de extração por ultrassom usando-se cromatografia líquida de alta eficiência para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos contaminados. *Quím. Nova* vol.32, Nº.8 São Paulo, pág. 2026 – 2033, 2009.

COURTENE-JONES, W.; QUINN, B.; MURPHY, F.; GARY, S. F.; NARAYANASWAMY, B.E. Optimisation of enzymatic digestion and validation of specimen preservation methods for the analysis of ingested microplastics. *Anal. Methods*, 2017, 9, 1437.

CUNHA, D. L; SILVA, S. M. C.; BILA, D. M.; OLIVEIRA, J. L. M.; SARCINELLI, P. N.; LARENTIS, A. L.; Regulamentação do estrogênio sintético 17 α -etinilestradiol em matrizes aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil. *Cad. Saúde Pública* 2016; 32(3):1-13.

DANISH ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Ministry of Environment and Food of Denmark. The EU list of potential endocrine disruptors [online]. Disponível em: <https://eng.mst.dk/chemicals/chemicals-in-products/endocrine-disruptors/the-eu-list-of-potential-endocrine-disruptors/> [Acesso: 19 de setembro de 2018].

DAWSON, A.L.; KAWAGUCHI, S.; KING, C.K.; TOWNSEND, K.A.; KING, R.; HUSTON, W.M.; NASH, S.M.B. Turning microplastics into nanoplastics through digestive fragmentation by Antarctic krill. *Nature Communications* (2018) 9:1001 DOI: 10.1038/s41467-018-03465-9.

DEAN, J.R. *Extraction Methods for Environmental Analysis*. New York: John Wiley & Sons, 1998. 225 p.

DEGANI, A. L., CASS, Q. B., & VIEIRA, P. C. *Cromatografia um breve ensaio*. *Química nova na escola*, Maio, 1998.

DENG, T.; ZHANG, Y.; WU, Y.; MA, P.; DUAN, J.; QIN, W.; YANG, X.; CHEN, M. Dibutyl phthalate exposure aggravates type 2 diabetes by disrupting the insulin-mediated PI3K/AKT signaling pathway. *Toxicology Letters*. doi: 10.1016/j.toxlet.2018.03.004.

DESFORGES, J.-P. W.; GALBRAITH, M.; ROSS, P.S. (2015). Ingestion of Microplastics by Zooplankton in the Northeast Pacific Ocean. *Arch Environ Contam Toxicol*. DOI 10.1007/s00244-015-0172-5

- DIGKA, N.; TSANGARISA, C.; TORREB, M.; ANASTASOPOULOU, A.; ZERIA, C. (2018). Microplastics in mussels and fish from the Northern Ionian Sea. *Marine Pollution Bulletin* v.135 p.30–40.
- DRIEDGER, A.G.J.; DURR, H.H.; MITCHELL, K.; CAPPELLEN, P.V. (2015). Plastic debris in the Laurentian Great Lakes: A review. *Rev. J.Gt Lakes* v. 41, p. 9-19.
- DUTRA, W. C. P. Modelagem dos parâmetros de qualidade de água em trecho urbanizado do rio Paraibuna em Juiz de Fora (MG). 2014. Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2014.
- EFSA European Food Safety Authority. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Presence of microplastics and nanoplastics in food, with particular focus on seafood EFSA Journal 2016;14(6):4501 doi: 10.2903/j.efsa.2016.4501.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Sistema brasileiro de classificação de solos. 2. ed. – Rio de Janeiro: EMBRAPA-SPI, 2006. 306 p
- EUROPEAN COMMISSION (EC) (2013). “Guidance on Monitoring of Marine Litter in European Seas 2013”. Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability (MSFD Technical Subgroup on Marine Litter) JRC SCIENTIFIC AND POLICY REPORTS. Luxembourg: Publications Office of the European Union. 128p.
- FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT – The state of world fisheries and aquaculture. Rome: editorial Group-FAO; 2002.
- FARRÉ, M.; SANCHÍS, J.; BARCELÓ, D. Analysis and assessment of the occurrence, the fate and the behavior of nanomaterials in the Environment. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 30, No. 3, 2011
- FERREIRA, R. A.; SILVA-MANN, R.; ARAGÃO, A. G.; REZENDE, A. M. S.; SANTOS, T. I. S.; SANTOS, P. L.; CARVALHO, S. V. A. As áreas ciliares na região do baixo rio São Francisco: Processo de ocupação e sua recuperação. In: AGUIAR NETTO, A. O.; LUCAS, A. A. T. [Org.] *Águas do São Francisco*. São Cristóvão: Editora UFS, 2011. 312p.
- FIGUEIREDO, G. M.; VIANNA, T. M. P. (2018). Suspended microplastics in a highly polluted bay: Abundance, size, and availability for mesozooplankton. *Marine Pollution Bulletin*. v.135 p. 256–265
- FIORUCCI, A.R & FILHO, E.B. A importância do oxigênio dissolvido em ecossistemas aquáticos. *Química Nova na Escola*.n.22, p.10-16, 2005.
- FONTANALS, N.; POCURULL, E.; BORRULL, F.; MARCÉ, R.M. Role of solid-phase extraction in wastewater-based epidemiology. *Current Opinion in Environmental Science & Health* 2019, 9:26–33.
- FONTES, L. C. S. O rio são francisco após as grandes barragens. In: AGUIAR NETTO, A. O.; LUCAS, A. A. T. [Org.] *Águas do São Francisco*. São Cristóvão: Editora UFS, 2011. 312 p
- FRENA, M.; SOUZA, M. R. R.; DAMASCENO, F. C.; MADUREIRA, L. A. S.; ALEXANDRE, M. R. Evaluation of anthropogenic contamination using sterol markers in a tropical estuarine system of northeast Brazil. *Marine Pollution Bulletin* 2016; 109 (1): 619-623.
- GASSEL, M.; ROCHMAN, C.M. (2019) The complex issue of chemicals and microplastic pollution: A case study in North Pacific lanternfish. *Environmental Pollution*. v.248 p.1000-1009.

GESAMP (2015). Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment (Kershaw, P.J., ed.) (IMO/FAO/UNESCO-C/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). Rep. Stud. GESAMP nº90, 96p.

GHISELLI, G. Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP) / Gislaïne Ghiselli. -- Campinas, SP: [s.n.], 2006

GOEURY, K.; DUY, S.V.; MUNOZ, G.; PRÉVOST, M.; SAUVÉ, S. Analysis of Environmental Protection Agency priority endocrine disruptor hormones and bisphenol A in tap, surface and wastewater by online concentration liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1591 (2019) 87–98. doi: 10.1016/j.chroma.2019.01.016.

GRANEK, E. F.; CONN, K. E.; NILSEN, E. B. PILLSBURY, L. STRECKER, A. L. RUMRILL, S. S.; FISH, W. Spatial and temporal variability of contaminants within estuarine sediments and native Olympia oysters: A contrast between a developed and an undeveloped estuary. *Science of the Total Environment* 2016; v.557–558, p.869–879.

HANNA INSTRUMENTS. Multiparameter meter. Disponível em: <<http://www.hannanorden.se/shop/en/-portable/10687-multiparameter-meter-with-gps-turbidity-and-logging-probe-4m-cable.html>>. Acesso em: 25 jun. 2018.

HENRIQUES, M.B.; ZAMARIOLI, L.A.; PEREIRA, O.M.; FAUSTINO, J.S. Contaminação bacteriológica no tecido mole do mexilhão *Perna perna* nos bancos naturais do litoral da Baixada Santista, Estado de São Paulo. *Arquivo de Ciências do Mar, Fortaleza*, v.33, p.69-79, 2000.

HEO, N.W., HONG, S.H., HAN, G.M., HONG, S., LEE, J., SONG, Y.K., JANG, M., SHIM, W.J. (2013). Distribution of small plastic debris in cross-section and high strandline on Heungnam Beach, South Korea. *Ocean Science Journal*. v.48, p. 225-233. doi: 10.1007/s12601-013-0019-9.

HIDALGO-RUZ, V., THIEL, M.(2013). Distribution and abundance of small plastic debris on beaches in the 796 SE Pacific (Chile): A study supported by a citizen science project. *Marine Environmental Research* 87-88, 12-18. doi: 10.1016/j.marenvres.2013.02.015

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. População dos municípios [online].2018 [acessado em 19 de setembro de 2018]. Disponível em <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/se/panorama>.

ISMAIL, N.A.H.; WEE, S.Y.; KAMARULZAMAN, N.H.; ARIS, A.Z. Quantification of multi-classes of endocrine-disrupting compounds in estuarine water. *Environmental Pollution* 249 (2019) 1019-1028. doi: 10.1016/j.envpol.2019.03.089.

IVAR DO SUL, J. A; COSTA, M. F.; FILLMANN, G. (2014). Microplastics in the pelagic environment around oceanic islands of the Western Tropical Atlantic Ocean. *Water Air Soil Pollut* 225:2004

IVAR DO SUL, J.A., SPENGLER, Â., COSTA, M.F. (2009). Here, there and everywhere. Small plastic fragments and pellets on beaches of Fernando de Noronha (Equatorial Western Atlantic). *Marine Pollution Bulletin*. v. 58, p.1236-1238. doi: 10.1016/j.marpolbul.2009.05.004.

IVAR DO SUL, J. A.; COSTA, M. F. (2013). Plastic pollution risks in an estuarine conservation unit. *Journal of Coastal Research, Special Issue* Nº 65.

JANZEN, J. G.; SCHULZ, H. E.; LAMON, A. W. Medidas da Concentração de Oxigênio Dissolvido na Superfície da Água. Eng. Sanit. Ambient. v.13, n.3 Rio de Janeiro, 2008.

JARDIM, I, C, S, F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas, Scientia Chromatographica Vol.2, Instituto Internacional de Cromatografia, 2010.

JIANG, C.; YIN, L.; WEN, X.; DU, C.; WU, L.; LONG, Y.; LIU, Y.; MA, Y.; YIN, Q.; ZHOU, Z.; PAN, H. (2018). Microplastics in Sediment and Surface Water of West Dongting Lake and South Dongting Lake: Abundance, Source and Composition. Int. J. Environ. Res. Public Health v. 15, 2164; doi:10.3390/ijerph15102164

JIANG, X.; JIANG, N.; ZHANG, H.; LIU, M. Small organic molecular imprinted materials: their preparation and application. Anal Bioanal Chem (2007) 389:355–368. doi: 10.1007/s00216-007-1336-6.

KIM, I.-S., CHAE, D.-H., KIM, S.-K., CHOI, S., WOO, S.-B. (2015) Factors influencing the spatial variation of microplastics on high-tidal coastal beaches in Korea. Archives of Environmental Contamination and Toxicology. v. 69(3) p.299-309 doi: 10.1007/s00244-015-0155

KUMAR, V.E.; RAVIKUMAR, G.; JEYASANTA, K.I. Occurrence of microplastics in fishes from two landing sites in Tuticorin, South east coast of India. Marine Pollution Bulletin 135 (2018) 889–894.

LANÇAS, F. M. A Cromatografia Líquida Moderna e a Espectrometria de Massas: finalmente “compatíveis”? Scientia Chromatographica. v. 1, n. 2. 2009.

LANÇAS, F. M. Cromatografia Líquida com Interação Hidrofílica (HILIC). *Scientia Chromatographica*, Vol.2, Nº1, p. 49-57, 2010.

LEE, J., HONG, S., SONG, Y.K., HONG, S.H., JANG, Y.J., JANG, M., HEO, N.W., HAN, G.M., LEE, M.J., KANG, D., SHIM, W.J. (2013). Relationships among the abundances of plastic debris in different size classes on beaches in South Korea. Marine Pollution Bulletin v.77, p.349-354. doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.08.013

LI, A.; SUN, G.; QIU, J.; FAN, L. Lipophilic shellfish toxins in *Dinophysis caudata* picked cells and in shellfish from the East China Sea. *Environ Sci Pollut Res*. 2015; 22(4): 3116-26.

LIMA, R. N. S.; RIBEIRO, C. B. M.; BARBOSA, C. C. F.; FILHO, O. C. R. Estudo da poluição pontual e difusa na bacia de contribuição do reservatório da usina hidrelétrica de Funil utilizando modelagem espacialmente distribuída em Sistema de Informação Geográfica. Eng. Sanit. Ambient. v.21, n.1, p.139-150, 2016.

LÖDER, M. G. J.; GERDTS, G. (2015) Chapter 8 – “Methodology Used for the Detection and Identification of Microplastics” - A Critical Appraisal. In M. Bergmann et al. (eds.): *Marine Anthropogenic Litter*. p.201-227.

LUCKENBACH, M.W., P. DEFUR, M.L. KELLOGG, P. VAN VELD. Potential effects of endocrine disrupting compounds on bivalve populations in Chesapeake Bay: A review of current knowledge and assessment of research needs. CRC Publ. No. 10-170, Chesapeake Research Consortium, Edgewater, MD. 2010. 32 p

MASURA, J.; BAKER, J.; FOSTER, G. ARTHUR, C. (2015) “Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments”. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48. 39p.

MAYOMA, B. S.; MJUMIRA, I. S.; EFUDALA, A.; SYBERG, K.; KHAN, F. R.; Collection of Anthropogenic Litter from the Shores of Lake Malawi: Characterization of Plastic Debris and the Implications of Public Involvement in the African Great Lakes. *Toxics* 2019, 7, 64

MCDERMID, K.J., MCMULLEN, T.L.(2004). Quantitative analysis of small-plastic debris on beaches in the Hawaiian archipelago. *Marine Pollution Bulletin*. v.48, p. 790-794. doi:10.1016/j.marpolbul.2003.10.017

MEDEIROS, P.R.P., Aporte fluvial, transformação e dispersão da matéria em suspensão e nutrientes no estuário do Rio São Francisco, após a construção da Usina Hidrelétrica do Xingo (AL/SE). [Tese]. Rio de Janeiro: Universidade Federal Fluminense; 2003.

MICHIDA, Y., et al. (2019). Guidelines for Harmonizing Ocean Surface Microplastic Monitoring Methods. Ministry of the Environment Japan, 71 pp.

MITRANO, DM, WOHLLEBEN, W. A regulação dos microplásticos deve ser mais precisa para incentivar a inovação e a segurança ambiental. *Nat Commun* 11, 5324 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19069-1>

MILLER JR., G. T. *Ciência Ambiental*. Tradução da 11ª edição. São Paulo: Cengage Learning, 2013, 501p.

MORAES, I.R.; DEL MASTRO, N.L.; JAKABI, M.; GELLI, D.S. Estudo da radiosensibilidade ao 60Co do *Vibrio cholerae* O1 incorporado em ostras. *Revista de Saúde Pública*, São Paulo, v.34, n.1, p.39-32, 2000.

MOREIRA, C. M. Espécies de arsênio em moluscos bivalves determinadas por lc-icp-ms e lc-cvg-icp-ms após extração assistida por micro-ondas. Dissertação de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria (RS), 2013.

MOREIRA, M.; AQUINO, S.; COUTRIM, M.; SILVA, J.; AFONSO, R. Determination of endocrine-disrupting compounds in waters from Rio das Velhas, Brazil, by liquid chromatography/high resolution mass spectrometry (ESI-LC-IT-TOF/MS). *Environmental Technology*. Vol. 32, No. 12, September 2011, 1409–1417

MYRIDAKIS, A; BALASKA, E; GKAITATZI, C; KOUVARAKIS, A; STEPHANOU, E.G. Determination and separation of bisphenol A, phthalate metabolites and structural isomers of parabens in human urine with conventional high-pressure liquid chromatography combined with electrospray ionisation tandem mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem* DOI 10.1007/s00216-015-8497-5, 2014.

NASCIMENTO, M. C; RIBEIRO JÚNIOR, C. E.; AGUIAR NETTO; A. O. Relatório técnico da campanha de avaliação das mudanças socioambientais decorrentes da regularização das vazões no baixo Rio São Francisco. Maceió, AL, 2013, 175p.

NETO, M. de L. F.; SARCINELLI, P. de N.; Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição ao processo de atualização da legislação brasileira. *Eng Sanit Ambient* | v.14 n.1 | 69-78. jan/mar 2009.

NOURI, N.; KHORRAM, P.; DUMAN, O.; SIBEL, T.; HASSAN, S. (2020). Overview of nanosorbents used in solid phase extraction techniques for the monitoring of emerging organic contaminants in water and wastewater samples. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, e00081. doi: 10.1016/j.teac.2020.e00081.

NUELLE, M.-T.; DEKIFF, J.H.; REMY, D; FRIES, E. (2014). A new analytical approach for

monitoring microplastics in marine sediments. *Environmental Pollution*. v.184 p.161-169.

OLIVATTO, G. P. Estudo sobre Microplásticos em águas superficiais na porção oeste da Baía de Guanabara. [Dissertação]. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2017. 155p.

OLIVEIRA, F. A.; REIS, L. P.; SOTO-BLANCO, B.; MELO, M. Research of fungicides, acaricides and herbicides in fish *Prochilodus costatus* in São Francisco River Brazil. *Toxicology Letters* 2014; P-2.94. v.229, p. S123

OLIVEIRA, F. A.; REIS, L. P. G.; SOTO-BLANCO, B.; MELO, M. M. Pesticides residues in the *Prochilodus costatus* (Valenciennes, 1850) fish caught in the São Francisco River, Brazil. *Journal of Environmental Science and Health Part B* 2015, 50: 398–405.

OSPAR (2010) “Commission. Guideline for Monitoring Marine Litter on the Beaches in the OSPAR” Maritime Area. London, United Kingdom., 84p.

OTOMO, J.I. Contribuição Antrópica na Qualidade das Águas da Represa do Guarapiranga. Um Estudo Sobre Interferentes Endócrinos. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2015.

PAN, Z.; GUO, H.; CHEN, H.; WANG, S.; SUN, X.; ZOU, Q.; ZHANG, Y.; LIN, H.; CAI, S.; HUANG, J. (2019). Microplastics in the Northwestern Pacific: Abundance, distribution, and characteristics. *Science of the Total Environment*. v. 650, p.1913–1922. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.244

PHUONG, N.N., POIRIER, L., LAGARDE, F., KAMARI, A., ZALOUK-VERGNOUX, A. (2018). Microplastic abundance and characteristics in French Atlantic coastal sediments using a new extraction method. *Environmental Pollution*. v.243, p.228-237 doi: 10.1016/j.envpol.2018.08.032.

PlasticsEurope: (2016.) “Plastics – the facts 2016”. In PlasticsEurope, EuPC. Brussels: Plastics Europe;

PONTELLI, R. C. N.; NUNES, A. A. OLIVEIRA, S. V. W. B. Impacto na saúde humana de disruptores endócrinos presentes em corpos hídricos: existe associação com a obesidade? *Ciência & Saúde Coletiva*, p.753-766, 2016.

PRIEGO-CAPOTE, F.; LUQUE DE CASTRO, M.D. Analytical uses of ultrasound - I. Sample preparation? *Trends in Analytical Chemistry*, v. 23, n. 9, p. 644 - 651, 2004.

PUBCHEM, Banco de dados. Sanitária [online] 2017. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethinyl_estradiol#section=Top>. Acesso em: 12 set. 2017.

QUINETE, N. S. Extração de Poluentes organoclorados persistentes em fragmentos remanescentes da Mata Atlântica, RJ: comparação de métodos/ Natalia Soares Quinete – Niterói: [s.n.], 2005 135 f. Dissertação – (mestrado em química) – Universidade Federal Fluminense, 2005.

REDDY, M.S., BASHA, S., ADIMURTHY, S., RAMACHANDRAIAH, G., (2006). Description of the small plastics fragments in marine sediments along the Alang-Sosiya ship-breaking yard, India. *Estuarine Coastal and Shelf Science* v. 68, p. 656-660. doi: 10.1016/j.ecss.2006.03.018.

REISSER, J.; SHAW, J.; WILCOX, C.; HARDESTY, B.D.; PROIETTI, M.; THUMS, M.; PATTIARATCHI, C. (2013) Marine Plastic Pollution in Waters around Australia:

Characteristics, Concentrations, and Pathways. PLoS ONE 8(11): e80466. doi:10.1371/journal.pone.0080466.

ROCHA, A. A.; MONTEIRO, S. H.; ANDRADE, G. C. R. M; VILCA, F. Z.; TORNISIELO, V. L. Monitoring of Pesticide Residues in Surface and Subsurface Waters, Sediments, and Fish in Center-Pivot Irrigation Areas. *J. Braz. Chem. Soc.* 2015; v.26(11): 2269-2278.

ROCHMAN, C.M.; LEWISON, R.L.; ERIKSENC, M.; ALLEN, H.; COOK, A.-M.; TEHA, S.J. (2014). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish tissue may be na indicator of plastic contamination in marine habitats. *Science of the Total Environment*. V.476–477 p.622–633.

SALGUEIRO-GONZÁLEZ, N.; TURNES-CAROU, I.; VIÑAS-DIÉGUEZ, L. MUNIATEGUI-LORENZO, S.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; PRADA-RODRÍGUEZ, D. Occurrence of endocrine disrupting compounds in five estuaries of the northwest coast of Spain: Ecological and human health impact. *Chemosphere* 2015; 131: 241-247.

SANTANA, M.F.M.; ASCER, L.G.; CUSTÓDIO, M.R.; MOREIRA, F.T.; TURRA, A (2016). Microplastic contamination in natural mussel beds from a Brazilian urbanized coastal region: Rapid evaluation through bioassessment. v.106, Issues 1–2, 2016, p.183-189.

SANTOS, L. C. M.; MATOS, H. R.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; CUNHA-LIGNON, M.; BITENCOURT, M. D.; KOEDAM, N.; DAHDOUNH-GUEBAS, F. Anthropogenic activities on mangrove areas (São Francisco River Estuary, Brazil Northeast): A GIS-based analysis of CBERS and SPOT images to aid in local management. *Ocean & Coastal Management* 2014; 89: 39-50.

SCHIAVINI, J. A.; CARDOSO, C. E.; RODRIGUES, W. C. Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente e o Uso de Potenciais Bioindicadores. *Revista Eletrônica TECCEN* 2011; 4(3):33-48.

SCHUYLER, Q.A.; WILCOX, C.; TOWNSEND, K.A.; WEDEMEYER-STROMBEL, K.R.; BALAZS, G.; SEBILLE, E.V.; HARDESTY, B.D. Risk analysis reveals global hotspots for marine debris ingestion by sea turtles. *Global Change Biology* (2016) 22, 567–576, doi: 10.1111/gcb.13078.

SEMENSATTO JR., D.L. O sistema estuarino-lagunar do Rio São Francisco (SE): análise ambiental com base no estudo de foraminíferos e tecamebas. [Tese] Rio Claro: Universidade Estadual Paulista; 223p, 2004.

SERGIPE (Governo de Sergipe). Enciclopédia dos Municípios Sergipanos. 2014; 557p.

SERGIPE (Governo do Estado). Decreto nº 22.995 de 09 de novembro de 2004.

SERGIPE. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos (SEMARH). Estado de Sergipe: Plano Estadual de Recursos Hídricos de Sergipe - PERH-SE. Relatório Final (RF-i) v.1, 2011; 348p.

SODRÉ, F. F; LOCATELLI, M. A. F.; MONTAGNER C. C.; JARDIM, W. F.; Origem e destino de Interferentes endócrinos em águas naturais. *Caderno temático*. Universidade Estadual de Campinas v.6, 2007.

SOUZA, N. C. de. Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais. [Tese] – Programa de Pós Graduação em engenharia civil – Universidade Federal de Fortaleza. 183p. Fortaleza, 2011.

SOUZA, R.R.; MARTINS, E.A.J.; OTOMO, J.I.; FURUSAWA, H.A.; PIRES, M.A.F.

Determinação de Plastificantes em Água Potável Utilizando Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massas. Quim. Nova, Vol. 35, No. 7, 1453-1458, 2012.

TAKAHASHI, F.; KOBAYASHI, K.; JIN, J. Development and application of ultrasound-assisted microextraction to analysis of fenitrothion in environmental samples. Anal Bioanal Chem 2016.

TU, Z.; MU, X.; CHEN, X.; GENG, Y.; ZHANG, Y.; LI, Q.; GAO, R.; LIU, T.; WANG, Y.; HE, J. Dibutyl phthalate exposure disrupts the progression of meiotic prophase I by interfering with homologous recombination in fetal mouse oocytes. Environmental Pollution 252 (2019) 388-398.

UNEP (2016). Marine plastic debris and microplastics – Global lessons and research to inspire action and guide policy change. United Nations Environment Programme, Nairobi.

VAN CAUWENBERGHE, L., DEVRIESE, L., GALGANI, F., ROBBENS, J., JANSSEN, C.R. (2015) Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects, Marine Environmental Research. v. 111, p. 5-17. doi: 10.1016/j.marenvres.2015.06.007.

VASCO, A. N.; AGUIAR NETTO, A. O.; PRUSKI, F. F. Impactos das barragens na disponibilidade hídrica do Nordeste do Brasil. Revista Recursos Hídricos 2017; 38(2): 39-49.

VETTORELLO, G.; BRANDT, V.; DALLAZEN, M.C.; KUNH, D.; ETGETON, H.P.; SPELLMEYER, J.G.; CARLESSO, W.M.; HOEHNE, L. Micropoluentes em Água – O Novo Desafio Emergente. Revista Caderno Pedagógico, Lajeado, v. 14, n. 1, 2017. ISSN 1983-0882.

WAGNER, J.; WANG, Z.-M.; GHOSAL, S.; ROCHMAN, C.; GASSELD, M.; WALLA, S. Novel method for the extraction and identification of microplastics in ocean trawl and fish gut matrices. Anal. Methods, 2017, 9, 1479.

WAGNER, M.; OEHLMANN, J. Endocrine disruptors in bottled mineral water: total estrogenic burden and migration from plastic bottles. Environmental Science and Pollution Research 16(3):278-86, 2009. doi: 10.1007/s11356-009-0107-7.

WANG, J., TAN, Z., PENG, J., QIU, Q., LI, M. The behaviors of microplastics in the marine environment. Marine Environmental Research 2016; 113:7-17.

WATTS, A.J.R.; LEWIS, C.; GOODHEAD, R.M.; BECKETT, S.J.; MOGER, J.; TYLER, C.R.; GALLOWAY, T.S. (2014). Uptake and Retention of Microplastics by the Shore Crab *Carcinus maenas*. Environmental Science & Technology dx.doi.org/10.1021/es501090e.

WHO, World Health Organization. *Possible developmental early effects of endocrine disruptors on child health*. Public Health & Environment Department (PHE), Health Security & Environment Cluster (HSE), World Health Organization (WHO) Geneva, Switzerland, 2012a.

WHO, World Health Organization. *State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012* /edited by Ake Bergman, Jerrold J. Heindel, Susan Jobling, Karen A. Kidd and R. Thomas Zoeller. United Nations Environment Programme and World Health Organization, 2012b

World Wide Fund for Nature – WWF. Brasil é o 4º país do mundo que mais gera lixo plástico. Disponível em: <<https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>>. Acesso em: 31 ago. 2019.

XU, C.; LIN, H.; ZHAO, Y.; ZHANG, Y. Determination of serum levels of three phthalate esters in patients with polycystic ovary syndrome. Scientific Research and Essays Vol. 6(5), pp. 1057-1062, 4 March, 2011.

ZHAO, S., ZHU, L., WANG, T., LI, D. (2014). Suspended Microplastics in the Surface Water of the Yangtze Estuary System, China: First Observations on Occurrence, Distribution. v.86. pp. 562–568.

ZHAO, S.; ZHU, L.; LI, D. Microscopic anthropogenic litter in terrestrial birds from Shanghai, China: Not only plastics but also natural fibers. *Science of the Total Environment* 550 (2016) 1110–1115.

ANEXO A – Autorização para coleta de amostras em área de Unidade de Conservação



Ministério do Meio Ambiente - MMA
Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade - ICMBio
Sistema de Autorização e Informação em Biodiversidade - SISBIO

Autorização para atividades com finalidade científica

Número: 70608-2	Data da Emissão: 03/11/2020 21:43:08	Data da Revalidação*: 01/06/2021
De acordo com o art. 28 da IN 03/2014, esta autorização tem prazo de validade equivalente ao previsto no cronograma de atividades do projeto, mas deverá ser revalidada anualmente mediante a apresentação do relatório de atividades a ser enviado por meio do Sisbio no prazo de até 30 dias a contar da data do aniversário de sua emissão.		

Dados do titular

Nome: Maria Nogueira Marques	CPF: 045.013.838-01
Título do Projeto: ESTUDO INTEGRADO DA OCORRÊNCIA DE DESREGULADORES ENDÓCRINOS E MICROPLÁSTICO SÓLIDO NO ESTUÁRIO DO RIO SÃO FRANCISCO	
Nome da Instituição: UNIVERSIDADE TIRADENTES	CNPJ: 13.013.263/0001-87

Cronograma de atividades

#	Descrição da atividade	Início (mês/ano)	Fim (mês/ano)
1	Coleta de amostras de água (Canal Parapuça)	06/2019	03/2021
2	Reconhecimento da área de estudo	06/2019	03/2021
3	Coleta de amostras de sedimentos (Canal Parapuça)s	06/2019	03/2021
4	Coleta de amostras de resíduos de plásticos na areia da praia	06/2019	03/2021

Equipe

#	Nome	Função	CPF	Nacionalidade
1	Verônica de Lourdes Sierpe Jeraldo	Pesquisadora	102.094.028-06	Brasileira
2	Isabella Ferreira Nascimento Maynard	Pesquisadora	044.826.955-48	Brasileira