

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO – UNIFESP
INSTITUTO DE CIENCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E FARMACÊUTICAS

ROBERTA OLIVEIRA SERVILHA

**AVALIAÇÃO COMPARATIVA DAS NORMATIZAÇÕES E DOS MÉTODOS DE
ANÁLISE E REMOÇÃO PARA ESTROGÊNIOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS**

Diadema, 2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO – UNIFESP
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E FARMACÊUTICAS

ROBERTA OLIVEIRA SERVILHA

**AVALIAÇÃO COMPARATIVA DAS NORMATIZAÇÕES E DOS MÉTODOS DE
ANÁLISE E REMOÇÃO PARA ESTROGÊNIOS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS**

Trabalho de conclusão da unidade curricular Projetos Dirigidos em Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química - Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas da Universidade Federal de São Paulo- Campus Diadema.

Profa. Dra. Maria de Lourdes Leite de Moraes -
Orientadora

Diadema, 2021

Dados Internacionais da Catalogação na Publicação (CIP)

Servilha, Roberta Oliveira

Avaliação comparativa das normatizações e dos métodos de análise e remoção para estrogênios em águas superficiais / Roberta Oliveira Servilha. -- Diadema, 2021.

66 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) -
Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2021.

Orientadora: Maria de Lourdes Leite de Moraes

1. Desreguladores endócrinos. 2. 17- α -etinilestradiol. 3. Água superficial. 4. LCMS. 5. Remoção. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Campus Diadema da Universidade Federal de São Paulo, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo agradeço a minha Mãe Maria, que sempre batalhou para me proporcionar condições adequadas de concluir o curso pelo qual me apaixonei. Ao meu Pai, um dos principais responsáveis por eu não desistir desse sonho.

Agradeço também à minha orientadora Maria de Lourdes, que me guiou e manteve a paciência e compreensão, mesmo nos momentos mais difíceis.

Agradeço ao meu irmão Rafael, por todo apoio, conselhos e ensinamentos durante todos esses anos.

Agradeço ao meu namorado Jadson, pelo suporte e apoio, seus conselhos e sua compreensão fizeram desses anos mais leves.

Um agradecimento especial ao Professor Alexandre Legendre, que se tornou um amigo para a vida.

Agradeço a todos os amigos que conheci na Unifesp, em especial, Carol, Neivan e Amanda.

Aos amigos que acreditaram que tudo daria certo, em especial, Flávia, Tayna, Gustavo e Larissa.

Agradeço a Unifesp, a Universidade Pública, aos Professores que se dedicam diariamente pela pesquisa e pelo ensino de qualidade.

Em especial, agradeço às pessoas e situações que me impuseram dificuldades no percorrer deste curso de graduação, pois com elas consegui meus maiores e verdadeiros crescimentos profissionais e pessoais, me fazendo sempre superá-las como soube que conseguiria.

“A sorte favorece a mente bem preparada. ”

Louis Pasteur

RESUMO

Os estrogênios são hormônios sexuais, de origem natural ou sintética, e que podem afetar o sistema endócrino humano e animal. Entre os estrogênios, chama a atenção o 17- α -etinilestradiol (EE2), que está presente nas pílulas anticoncepcionais e nas terapias de reposição hormonal, e que tem sido frequentemente encontrado em águas superficiais. Os processos executados nas estações de tratamento de água e esgoto não conseguem remover totalmente estes hormônios, que acabam presentes na água a nível de traços, necessitando de técnicas analíticas onerosas para sua análise. Outro problema crítico é à ausência de legislação que forneça limites seguros para o monitoramento de estrogênios, a fim de garantir a qualidade da água. A escolha de metodologias de baixo custo que possam ser empregadas para o monitoramento e a remoção de hormônios em águas superficiais é de interesse das agências ambientais brasileiras. No presente trabalho foi feita uma avaliação crítica das metodologias de análise e remoção empregadas no monitoramento de estrogênios em águas superficiais. Para este propósito serão empregadas a análise bibliográfica e documental. Foi realizada uma análise transversal das estratégias de amostragem, pré-concentração, técnicas de análise e de remoção. A avaliação foi feita em termos de limites de detecção e quantificação, implementação, facilidade de operação, eficiência de remoção e custos, visando contribuir com as necessidades das agências ambientais brasileiras. Os resultados obtidos demonstram a importância e relevância do tema na atualidade, com diferentes técnicas e metodologias sendo estudadas, contribuindo para a discussão da implementação de legislações para o controle dessas substâncias.

Palavras-chaves: desreguladores endócrinos, 17- α -etinilestradiol, água superficial, LCMS, remoção

ABSTRACT

Estrogens are sex hormones, of natural or synthetic origin, which can affect the human and animal endocrine system. Among the estrogens, 17- α -ethinylestradiol (EE2) stands out, which is present in birth control pills and hormone replacement therapies, and which has been frequently found in surface waters. The processes carried out in the water and sewage treatment plants are not able to completely remove these hormones, which end up present in the water at the trace level, requiring costly analytical techniques for their analysis. Another critical problem is the absence of legislation that provides safe limits for estrogen monitoring to ensure water quality. The choice of low-cost methodologies that can be used for the monitoring and removal of hormones in surface water is of interest to Brazilian environmental agencies. In the present work, a critical evaluation of the analysis and removal methodologies used in the monitoring of estrogens in surface water was carried out. For this purpose, bibliographical and documental analysis will be used. A cross-sectional analysis of sampling, pre-concentration, analysis and removal techniques was carried out. The assessment was made in terms of detection and quantification limits, implementation, ease of operation, removal efficiency and costs, aiming to contribute to the needs of Brazilian environmental agencies. The results obtained demonstrate the importance and relevance of the topic today, with different techniques and methodologies being studied, contributing to the discussion of the implementation of legislation for the control of these substances.

Key words: endocrine disruptors, 17- α -ethinyl estradiol, surface water, LC/MS, removal.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 RECURSO HÍDRICO.....	12
1.2 AGENDA ONU 2030	12
1.3 CONTAMINANTES EMERGENTES.....	13
1.4 DESREGULADORES ENDÓCRINOS.....	14
1.5 MÉTODOS PARA ANÁLISE E REMOÇÃO DE HORMÔNIOS.....	17
1.6 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E METABÓLICAS	18
2 NORMATIZAÇÕES PARA ÁGUAS	20
2.1 INTERNACIONAL	20
2.2 NACIONAL 21	21
2.3 LEGISLAÇÃO.....	23
2.4 EFLUENTES	23
2.5 MONITORAMENTO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS NO ESTADO DE SÃO PAULO	24
3 JUSTIFICATIVA	26
4 OBJETIVOS	27
4.1 GERAL	27
4.2 ESPECÍFICOS.....	27
5 METODOLOGIA	28
5.1 ANÁLISE DOCUMENTAL.....	28
5.2 ANÁLISE TRANSVERSAL E QUADRO COMPARATIVO.....	28
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
6.1 TÉCNICAS E MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ESTROGÊNIOS	30
6.2 ANÁLISE TRANSVERSAL DAS NORMATIZAÇÕES DA UE E DA EPA.....	32
6.3 ANÁLISE TRANSVERSAL DOS MÉTODOS ANALÍTICOS ENCONTRADOS NA LITERATURA EM RELAÇÃO AS NORMATIZAÇÕES INTERNACIONAIS	33
6.4 PROCESSOS DE REMOÇÃO PARA OS ESTROGÊNIOS: EFICIÊNCIA	36
6.5 ANÁLISE TRANSVERSAL DOS PROCESSOS DE REMOÇÃO	39
7 CONCLUSÃO	45
8 REFERÊNCIAS	46

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS ESTROGÊNIOS	155
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PRINCIPAL VIA DE ENTRADA DE DISRUPTORES ENDÓCRINOS HORMONAIIS EM SISTEMAS AQUÁTICOS.	166
FIGURA 3 - PESQUISA POR TÓPICO: <i>ESTROGEN AND DETERMINATION</i>	300
FIGURA 4 - ARTIGOS PUBLICADOS RELATIVO À REMOÇÃO DE ESTROGÊNIOS EM DIVERSAS MATRIZES. PESQUISA POR TÓPICO: <i>ESTROGEN AND REMOVAL</i>	361
FIGURA 5 - ARTIGOS PUBLICADOS RELATIVO À REMOÇÃO DE ESTROGÊNIOS EM DIVERSAS MATRIZES. PESQUISA POR TÓPICO: <i>ESTROGEN AND REMOVAL</i>	376
FIGURA 6 - ARTIGOS PUBLICADOS RELATIVO À REMOÇÃO DE ESTROGÊNIOS EM ÁGUA. PESQUISA POR TÓPICO: <i>ESTROGEN AND REMOVAL IN WATER</i>	377

LISTAS DE TABELAS

TABELA 1 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ALGUNS ESTROGÊNIOS	19
TABELA 2 - LIMITES DE DETECÇÃO DOS MÉTODOS PARA ESTROGÊNIOS EMPREGANDO LC/MS PELA EPA E UE.....	32
TABELA 3 - CONCEITO QUALITATIVO DA ANÁLISE TRANSVERSAL DOS MÉTODOS ANALÍTICOS. ..	33

LISTAS DE QUADROS

QUADRO 1 - PRINCIPAIS NORMATIZAÇÕES PARA ÁGUAS DOS ESTADOS UNIDOS	20
QUADRO 2 - PRINCIPAIS NORMATIZAÇÕES PARA ÁGUAS DA UNIÃO EUROPEIA.	21
QUADRO 3 - PRINCIPAIS NORMATIZAÇÕES PARA ÁGUAS DO BRASIL	22
QUADRO 4 - ANÁLISE TRANSVERSAL DOS MÉTODOS ANALÍTICOS ENCONTRADOS NA LITERATURA.....	34
QUADRO 5 - COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS DE REMOÇÃO EM RELAÇÃO A PORCENTAGEM DE EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO DE ESTROGÊNIOS EM EFLUENTES E EM ÁGUA SUPERFICIAL	39

LISTA DE SIGLAS

RDSE - Extração sorptiva de disco rotativo
CW - Áreas úmidas construídas
AOP - Processos de Oxidação Avançados
BMOs - Óxidos de manganês biogênicos
MOB - Bactérias oxidantes de Mn
NF - Nanofiltração
EMBR - Biorreator de membrana enzimática
TMCS - Trimetilclorosilano
ASP - Processo de lodo ativado.
AAO/AO - Anaeróbico-Anóxico-Óxico / Anóxico-Óxico.
OD - Vala de oxidação.
SBR - Reator de lote sequente
PT - Tratamento primário
AOP - Processo de oxidação avançada
RO - Osmose reversa
MBR - Biorreator de membrana
SMBs - Blocos de mistura de solo
CWA - *Clean Water Act*
SDWA - *Safe Drinking Water Act*
CCL - *Contaminant Candidate List*
UCMR - *Unregulated Contaminant Monitoring Rule*
UV/DAD - Ultravioleta com arranjo de diodos
FLD - fluorescência
CAS- lodo ativado convencional
DLLME - Extração de micro líquido-líquido

1 INTRODUÇÃO

1.1 RECURSO HÍDRICO

A água é um recurso imprescindível para a sobrevivência humana e de todas as espécies. Além da sua importância econômica para atividades da agricultura e industriais, também exerce influência na qualidade de vida das populações. Atualmente o desafio dos grandes centros urbanos refere-se à qualidade e disponibilidade de água. A maioria das atividades humanas tem causado deterioração na qualidade deste recurso, dentre estas está a produção agrícola e mineradora e o lançamento direto de efluentes domésticos e industriais parcialmente tratados ou que não receberam tratamento dispostos em sistemas aquáticos. Isto, aliado aos processos de crescimento demográfico desordenado às margens das represas impactam profundamente na qualidade deste recurso.

Algumas dessas substâncias são consideradas contaminantes emergentes, cujos perigos e consequências para a saúde humana, para a qualidade da água e do meio ambiente vem sendo demasiadamente estudados (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2011).

1.2 AGENDA ONU 2030

A Organização das Nações Unidas (ONU) criou em 2015 a Agenda/2030 com o intuito de proteger os recursos naturais e estimular o desenvolvimento sustentável. Esta agenda é composta por metas que devem ser realizadas até o ano de 2030. Dentre elas, destaca-se assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e o saneamento para todos; melhorar a qualidade da água, diminuindo a poluição, eliminando despejos e minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, reduzindo à metade a proporção de águas residuais não tratadas (ONU, 2015)

O Brasil faz parte da agenda 2030 e vários órgãos nacionais já estão trabalhando neste sentido (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2021; AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2011). Para que a agenda seja efetivamente implementada, os governos têm a responsabilidade primária de realizar acompanhamento e revisão, tanto em âmbito nacional quanto regional e global do progresso alcançado na implementação dos objetivos e metas

até 2030 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2021).

Uma série de glossários foi elaborado com o objetivo de apresentar de forma qualificada as definições internacionalmente acordadas, bem como aquelas observadas como mais pertinentes à realidade brasileira, dos principais conceitos contidos nas 169 metas dos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Os glossários são uma importante ferramenta de apoio a compressão da ODS. Conhecer os conceitos firmados pelos países, com destaque para a participação do Brasil é fundamental para embasar a formação de políticas, além de guiar sua implementação e acompanhamento durante os próximos anos (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2021).

1.3 CONTAMINANTES EMERGENTES

“Os contaminantes emergentes (CE) são compostos químicos naturais ou sintéticos, que estão presentes em vários compartimentos ambientais, cuja toxicidade ou persistência apresentam algum potencial risco na saúde humana ou no meio ambiente” (SAUVÉ, DESROSIERS, 2014, p. 6, tradução nossa). Os contaminantes emergentes englobam tanto produtos que vem sendo utilizados há tempos, como também novas substâncias decorrentes dos avanços tecnológicos (MOREIRA, GONÇALVES, 2011). Segundo Hemmett (2008) estes contaminantes podem conter não somente resíduos de produtos químicos utilizados em indústrias, mas também produtos que são utilizados diariamente em grandes quantidades na vida cotidiana, tais como medicamentos, produtos de higiene pessoal, repelentes e resíduos de surfactantes, plastificantes e aditivos industriais diferentes (PETROVIĆ, 2003).

A definição do termo “emergente” refere-se à preocupação que estas substâncias têm trazido devido aos seus impactos reais e potenciais à saúde humana e ambiental (MOREIRA, GONÇALVES, 2011), devido a exposição generalizada, persistência, bioacumulação e toxicidade (HEMMETT, 2008). A maioria destes contaminantes são normalmente descartados no efluente sanitário, que posteriormente chegam aos ambientes aquáticos in natura ou são direcionados para estações de tratamento de esgoto (ESTEBAN, 2014), sendo que as bacias hidrográficas, aquelas situadas mais próximas as áreas urbanas com alta densidade

demográfica, acabam sendo mais susceptíveis a presença de contaminantes emergentes (MOREIRA, GONÇALVES, 2011).

Estes compostos têm natureza persistente, não sofrem degradação rápida quando submetida às condições ambientais e não são retidas ou degradadas sob as condições de tratamentos amplamente utilizadas. Estudos têm mostrado que muitas dessas substâncias não são completamente removidas durante o tratamento convencional de águas e efluentes, em especial os sanitários (GAGNÉ *et al.*, 2006), que são constituídos pelas etapas de coagulação, floculação e sedimentação (HEMMETT, 2008; HINDAWI, 2017; PALANIAPPAN *et al.*, 2010; PAN *et al.*, 2008).

Os contaminantes emergentes ainda não estão incluídos em normativas ou legislações de controle ambiental e tampouco estão inseridos em programas de monitoramento de rotina pelos órgãos de meio ambiente e saúde brasileiros (BERETTA, 2011; MOREIRA, GONÇALVES, 2011). No meio ambiente, estes compostos têm sido encontrados em baixas concentrações, na faixa de partes por bilhão (ppb) e até partes por trilhão (ppt) (MARTY, 2011)

Entre essas substâncias, despertam maior preocupação, os chamados desreguladores endócrinos.

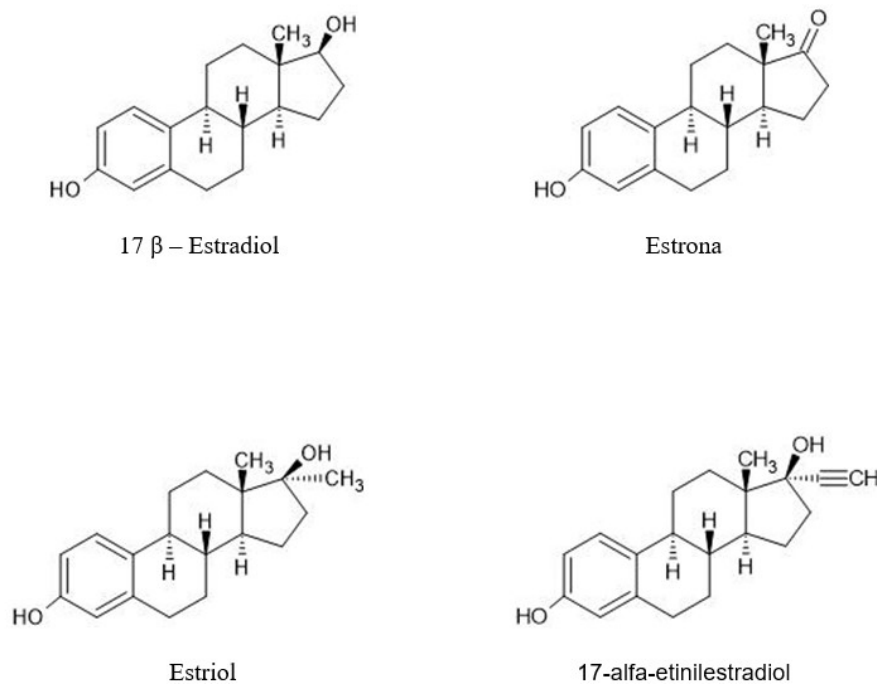
1.4 DESREGULADORES ENDÓCRINOS

Os desreguladores endócrinos (DEs) são compostos químicos que podem ser usados como produtos de consumo (medicamentos, produtos de higiene pessoal, limpeza e hormônios sintéticos), na agricultura (com pesticidas e agrotóxicos) e na indústria (com metais e aditivos plásticos), que podem interferir nos sistemas hormonais dos seres humanos e animais, causando efeitos adversos sobre a saúde dos mesmos (BIRKETT, LESTER, 2003; GHISELLI, JARDIM, 2007). Eles podem estar incluídos em produtos de consumo (medicamentos, produtos de higiene pessoal e limpeza), em produtos para agricultura (pesticidas e agrotóxicos) e em produtos industriais (aditivos plásticos).

Entre os DEs, estão presentes os estrogênios, que são hormônios sexuais que podem ter origem natural ou sintética. Os estrógenos naturais como estrona (E1), 17-beta-estradiol (E2), estriol (E3), e o sintético 17-alfa-etinilestradiol (EE2), são os que despertam maior preocupação, tanto pela quantidade contínua introduzida no ambiente como pela sua potência (Figura 1) (AERNI *et al.*, 2004). O

EE2 é o principal estrogênio sintético desenvolvido para uso como método contraceptivo e em terapias de reposição hormonal, com alto potencial estrogênico, sendo um dos medicamentos mais consumidos em todo o mundo (CUNHA *et al.*, 2016). Esse é classificado como um dos maiores responsáveis por provocar modificações endócrinas nos organismos expostos em águas superficiais (BATISTA *et al.*, 2011).

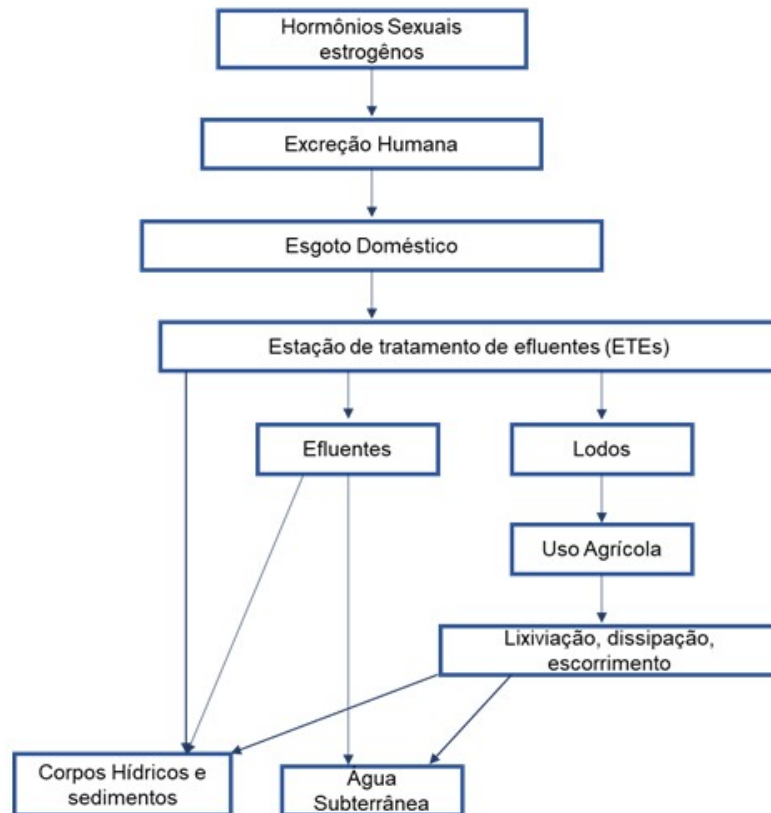
Figura 1 - Estrutura química dos estrogênios



Fonte: a Autora

Uma das vias de entrada dos hormônios no meio ambiente ocorre por meio da excreção da urina e fezes de humanos e animais pela rede coletora (Figura 2). O lançamento de efluentes in natura ou mesmo processados são as principais vias de contaminação do ambiente aquático, seja pela remoção incompleta dos sistemas de tratamento, devido a ineficiência (tecnológica e/ou operacional) ou déficit de infraestrutura em saneamento (FANG *et al.*, 2016).

Figura 2 - Representação esquemática da principal via de entrada de disruptores endócrinos hormonais em sistemas aquáticos.



Fonte: Adaptado de Filho (2006, p. 818)

Os efeitos adversos à saúde humana que os desreguladores endócrinos podem causar se forem acumulados no ambiente e entrarem na cadeia alimentar, são problemas no sistema reprodutivo feminino, diminuição da concentração de espermatozoides, distúrbios no sistema reprodutor masculino, e até mesmo câncer (ADEEL *et al.*, 2017).

Em animais os desreguladores endócrinos podem interferir e desregular sua reprodução e o desenvolvimento de organismos. Estes compostos quando existentes em efluentes, ocasionam a modificação do sistema reprodutivo, podem causar feminização de espécies, provocar desenvolvimento de doenças como câncer de mama, de útero e de próstata, desenvolvimento sexual anormal, redução de fertilidade masculina, aumento de incidência de ovários policísticos, distúrbios nas funções do ovário (no crescimento folicular e na ovulação), na fertilização e gravidez (BATISTA *et al.*, 2011). Estudos mostram também que podem levar a

redução de biomassa de organismos, alterando a cadeia alimentar e podem ser prejudiciais a visão (ADEEL *et al.*, 2017).

1.5 MÉTODOS PARA ANÁLISE E REMOÇÃO DE HORMÔNIOS

Nos últimos anos aumentou a preocupação ambiental em relação aos níveis de ultra-traços de concentrações de estrogênios em amostras de águas (águas residuais, água de rio, água potável, água da torneira e água subterrânea) devido os efeitos adversos que essas substâncias podem causar na vida humana e animal (FANG *et al.*, 2016).

Para análise dessas substâncias, técnicas analíticas altamente sensíveis têm sido utilizadas por serem capazes de identificar e quantificar concentrações na faixa de nanograma por litro, na qual estes compostos se apresentam. As principais técnicas analíticas empregadas para a separação, detecção e a quantificação de estrogênios são a Cromatografia em fase gasosa com Espectrometria de Massas (GC-MS) e a Cromatografia em fase líquida com Espectrometria de Massas (LC-MS) (ALDA; BARCELÓ, 2001; FANG *et al.*, 2016; PACAKOVA *et al.*, 2009).

A cromatografia gasosa (GC) se destaca pela sua eficiência de separação, sensibilidade e seletividade. Nesta técnica a fase móvel é um gás que arrasta os compostos através de uma coluna cromatográfica, onde a separação dos compostos é determinada pela temperatura e pela polaridade entre o analito e a fase estacionária (QUEIROZ, 2011). Um dos pré-requisitos necessários para a realização da análise é que o analito de interesse seja volátil e termicamente estável, do contrário será necessária uma etapa a mais no processo, a derivatização (FILHO, 2006). A derivatização envolve uma reação química, que tem por objetivo modificar os grupos funcionais das moléculas alvo, com o objetivo de aumentar a estabilidade dos analitos, evitando a decomposição térmica, aumentando a volatilidade, a ionização, a sensibilidade de detecção e reduzir a polaridade, que devido as interações com a fase estacionária pode ocasionar alargamento dos picos, ocasionando menor resolução.

Em ambas as técnicas cromatográficas, após a separação na coluna, ocorre a detecção dos compostos e a quantificação, com a utilização de um detector específico, sendo um dos mais citados o MS (espectrometria de massas). Esta técnica é utilizada em pesquisas de substâncias orgânicas de qualquer natureza. O sistema de massas consiste em separar e calcular a relação massa/carga (m/z)

suportada pelos íons das substâncias presentes nas amostras. Seu espectro fornece informações importantes do analito, como estrutura e massa molecular, auxiliando na elucidação e quantificação dos compostos (QUEIROZ, 2011).

Uma vez que os hormônios estão presentes a nível de traços, faz-se necessária, antes da análise, uma etapa de pré-concentração. Nesta etapa, os analitos são concentrados e os interferentes referentes a matriz complexa são eliminados. Os dois métodos de extração mais utilizados são a extração líquido-líquido (LLE) e a extração em fase sólida (SPE).

Ensaio biológicos também tem sido empregados para detecção da atividade estrogênica, porém, estes ensaios não identificam os compostos presentes na amostra. Dentre estes, destacam-se a ELISA (Enzyme-Linked Immuno Sorbent Assay / Ensaio da Enzima-Ligado Imunoabsorvente), RIA (Radio Immuno Assay / Radioimunoensaio), Ensaio YES (Yeast Estrogen Screen / Ensaio com Triagem por Levedura) e E-screen (Human Breast Cancer Cell Line / Proliferação da Linha Celular do Câncer de Mama Humano) (FANG *et al.*, 2016). A técnica de ELISA tem sido amplamente utilizada para a determinação de esteroides estrogênicos em amostras de águas residuais, potável e de rio (MANICKUM, JOHN, 2014).

1.6 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E METABÓLICAS

A síntese dos hormônios esteroidais ocorre a partir do colesterol e são liberados pelo córtex adrenal, testículos, ovários e placenta. Apresentam uma estrutura básica de 17 átomos de carbono dispostos em três anéis ciclohexano e um anel ciclopentano ligados entre si (ALVES, 2017). Sua diferenciação se dá por meio da alteração na configuração estrutural em um dos anéis. A estrona, por exemplo, possui uma carbonila no carbono 17, enquanto o estradiol possui uma hidroxila, já o estriol possui duas hidroxilas, no carbono 16 e 17. O 17-alfa-etinilestradiol difere-se do estradiol pela presença de um único radical etinil no carbono 17 (*vide* Figura 1). Devido a presença desse radical ele apresenta maior potencial estrogênico, que faz com que ele se torne mais resistente ao processo de biodegradação (CUNHA *et al.*, 2016). Na Tabela 1, estão apresentadas algumas propriedades químicas dos hormônios estrogênicos em estudo.

Tabela 1 - Propriedades Físico-Químicas de alguns estrogênios

<i>Estrogênio</i>	<i>CAS</i>	<i>Log Kow</i>	<i>pKa</i>	<i>Log Kd</i>
<i>Estrona</i>	53-16-7	3,13	10,4	2,44 - 2,72
<i>Estradiol</i>	50-28-2	4,01	10,4	2,45 - 2,83
<i>Estriol</i>	50-27-1	2,45	10,3	-
<i>Etinilestradiol</i>	57-63-6	3,67	10,46 - 10,7	2,65 - 2,86

Fonte: Adaptado de Hamid *et al.* (2012, p. 251)

Um parâmetro muito utilizado na descrição de contaminantes emergentes é o coeficiente de partição (kd), associado ao coeficiente de partição octanol/água (Kow). Sua determinação é realizada por meio da razão da massa do composto entre a fase sólida e a fase líquida. O kd com relação às propriedades físico-químicas é muito útil para estimar o potencial de sorção do contaminante dissolvido em contato com o solo. Quanto maior o coeficiente (kd), maior a tendência de o contaminante ficar adsorvido ao solo ou sedimento (CUNHA *et al.*, 2016).

Para compreender a hidroafinidade desses compostos, deve-se levar em consideração o Kow, sendo estimado pela relação entre a concentração do contaminante orgânico na fase octanol e a concentração deste na fase aquosa. Os valores de Kow para estrogênios estão na faixa de 2,45 a 4. (CUNHA *et al.*, 2016). Quando o valor de Kow é menor que 4, o composto é solúvel em água, a baixa remoção desses estrogênios se dá por conta das suas características físicas e químicas, compostos muito solúveis em água permanecem no efluente até o final, considerando as técnicas de remoção convencionais utilizadas (SIMÕES *et al.*, 2016).

Com relação às características metabólicas, esses estrogênios (tanto os naturais ou sintéticos) são excretados através das fezes e urina na forma conjugada (sulfato e/ou glicuronídeos). Estes conjugados são biologicamente menos ativos que os solúveis em água quando comparado aos estrogênios livres, não conjugados. A ocorrência de estrogênios em sua forma livre no ambiente, ocorre devido a um processo natural, em que bactérias presentes no meio, principalmente as *Escherichia coli*, são capazes de desconjugar os estrogênios, fazendo com que estes se tornem novamente na sua forma livre (CUNHA *et al.*, 2016).

2 NORMATIZAÇÕES PARA ÁGUAS

2.1 INTERNACIONAL

Nos Estados Unidos as normatizações para águas são baseadas em duas leis da *Environmental Protection Agency* (EPA): a “Lei da água potável” e a “Lei da água potável segura” (QUADRO 1), onde cada uma estabelece seu padrão.

Quadro 1 - Principais normatizações para águas dos Estados Unidos

PROCESSO REGULATÓRIO – EPA (Environmental Protection Agency)			
CWA – 1948 <i>(Lei da Água Limpa)</i>	SDWA -1974 <i>(Lei da água potável segura)</i>	CCL <i>(1 – 4) 1998 - 2015</i> <i>(Lista de Candidatos a Contaminantes)</i>	UCMR <i>(Regras de Monitoramento de Contaminantes não Regulamentados)</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Alterada várias vezes ao longo dos anos - Estabelece a estrutura básica para a regulamentação para eliminação de contaminantes nas águas - Estabelece padrões de qualidade para as águas superficiais 	<ul style="list-style-type: none"> - Regulamentado em 1974 - Alterado em 1996 - O CCL e UCMR - Determinação regulamentar 	<ul style="list-style-type: none"> - O Mecanismo primário de identificação de contaminantes para regulação - Projeto final (2009): 104 produtos químicos e 12 microbianos - A EPA lista os contaminantes que podem exigir regulamentação futura - A cada 5 anos CCL define os contaminantes que precisam de dados adicionais - Ocorrência - Métodos analíticos - Efeitos na saúde - Técnicas de tratamento 	<ul style="list-style-type: none"> - 30 Contaminantes a cada 5 anos - Ocorrência e concentração - Armazenamento de dados na base de dados nacional - O programa gerenciado pelo EPA

Fonte: Adaptado de Cunha *et al.* (2016)

O *Safe Drinking Water Act* (SDWA) direciona a EPA a publicar um *Contaminant Candidate List* (CCL) de cinco em cinco anos. A agência publicou a

primeira CCL (CCL 1) em março de 1998, e a última revisão em novembro de 2016 (ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA, 2017).

Já na União Europeia as normatizações são baseadas em Directivas (QUADRO 2), onde cada Directiva determina um padrão para lançamento de efluente e consumo de água potável.

Quadro 2 - Principais normatizações para águas da União Europeia.

DIRECTIVAS – UNIÃO EUROPEIA				
<i>DIR 2000/60</i> <i>Política de</i> <i>Água UE</i>	<i>DIR 2001/2455</i> <i>Substâncias</i> <i>Prioritárias</i>	<i>DIR 2013/39</i> <i>Altera as diretivas</i> <i>2000/60 e 2008/105</i>	<i>DIR 2015/495</i> <i>Limite Estradiol</i>	<i>DIR 2016/902</i> <i>Tratamento</i> <i>Efluente</i>
Estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água.	Estabelece a lista das substâncias prioritárias no domínio da política da água (33 substâncias).	Inclui mais 15 substâncias prioritárias. Contemplando a inclusão do hormônio “17-beta-estradiol”.	Lista de vigilância das substâncias para monitoramento no domínio da política da água. Inclui o estradiol.	Estabelece as melhores técnicas disponíveis (MTD) para sistemas de gestão/tratamento comuns de águas residuais.

Fonte: Diretivas da União Europeia (2000, 2001, 2013, 2015 e 2016), adaptado de Cunha *et al.* (2016).

A Política da Água da União Europeia - UE considera: “A água não é um produto comercial como outro qualquer, mas um patrimônio que deve ser protegido, defendido e tratado como tal”. A Directiva 2013/39 da UE, em seu terceiro parênteses referência: “O tratamento das águas residuais pode envolver custos elevados. A fim de favorecer um tratamento com uma relação custo-eficácia mais equilibrada, poderá ser estimulado o desenvolvimento de tecnologias inovadoras do tratamento da água”.

2.2 NACIONAL

O Brasil dispõe de uma série de legislações sobre efluentes e água, desde o âmbito federal à estadual, passando até a guias elaborados por associações. Foram selecionadas as principais normatizações (documentos legais) para serem

abordadas neste trabalho (QUADRO 3), seguindo o critério de substâncias contaminantes em água potável, efluentes e suas atualizações.

Quadro 3 - Principais normatizações para águas do Brasil

PRINCIPAIS NORMATIZAÇÕES DE ÁGUA E EFLUENTE NO BRASIL	
DECRETO 8468/1976	Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente.
DECRETO 8468/1976 - Art. 16	Os métodos de análises devem ser os internacionalmente aceitos e especificados no "Standard Methods", última edição, salvo os constantes de normas específicas já aprovadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT
DECRETO 8468/1976 - Art. 18	Limites e condições de lançamento de efluentes diretamente na água.
DECRETO 8468/1976 - Art. 19	Limites e condições de lançamento de efluentes diretamente no sistema de esgoto ou rede coletora tratada
DECRETO 8468/1976 - Art. 19 B	Os efluentes líquidos, excetuados os de origem sanitária, lançados nos sistemas públicos de coleta de esgotos, estão sujeitos a pré-tratamento que os enquadre nos padrões estabelecidos no artigo 19-A deste Regulamento
LEI 6.938/1981	Dispõe sobre a PNMA, no Art 8º licenciamento ambiental e no § 3º redução de poluentes em efluentes líquidos.
LEI 9.433/1997 <i>PNRH</i>	Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos.
CONAMA 357/2005	Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.
CONAMA 430/2011	Dispõe sobre padrões de lançamento de efluentes. Relatórios de Automonitoramento da CETESB.
PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO nº 5 DE 28/09/2017 – ANEXO XX	Do Controle e da Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade (Origem: Prt MS/Gm 2914/2011).
GUIA POTABILIDADE ABES (2012)	Oferecer subsídios técnico-científicos para diversas Agências Reguladoras, afim do processo de priorização de substâncias químicas a serem regulamentadas no Estado de São Paulo. Contempla inúmeras substâncias químicas, e o estradiol.
PORTARIA GM/MS nº 88 DE 4/05/2021 –	Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da

ANEXO XX

qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Fonte: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (2021)**2.3 LEGISLAÇÃO****2.4 EFLUENTES**

O DECRETO 8.468/1976 e a CONAMA 430/2011 são as normas mais utilizadas pelos órgãos ambientais quanto aos padrões de lançamento de efluentes. Os tratamentos e métodos são descritos no CONAMA 430/2011 que caracteriza efluente, esgotos sanitários, fator de toxicidade, lançamento e parâmetro de qualidade do efluente. Na Seção II do CONAMA 430 (2011) é descrita “Das Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes” e na Seção III “Das Condições e Padrões para Efluentes de Sistemas de Tratamento de Esgotos Sanitários”, devendo a instituição atender aos parâmetros estabelecidos, conforme § 2º: “Cabe ao órgão ambiental competente a especificação das vazões de referência do efluente e do corpo receptor a serem consideradas no cálculo da Concentração do Efluente no Corpo Receptor-CECR, além dos organismos e dos métodos de ensaio a serem utilizados, bem como a frequência de eventual monitoramento” (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011).

A nova portaria GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021, altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. No artigo 5 do capítulo 2 é descrito: “Padrão de potabilidade de água: conjunto de valores permitidos para os parâmetros da qualidade da água para o consumo humano”. Sendo os parâmetros para água subterrânea: Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Oxigênio Dissolvido (OD), Turbidez, Cor Verdadeira, pH, Fósforo Total, Nitrogênio Amoniacal Total e dos parâmetros inorgânicos, orgânicos e agrotóxicos, descritos no anexo 9 da portaria. Já para água superficial, são considerados os seguintes parâmetros, Turbidez, Cor Verdadeira, pH, Fósforo Total, Nitrogênio Amoniacal Total, condutividade elétrica e dos parâmetros inorgânicos, orgânicos e agrotóxicos, anexo 9.

Após quatro anos, desde a publicação da portaria de consolidação nº 5 de 28/09/2017 – anexo xx, com a publicação da nova portaria de 2021, não houve a inclusão dos hormônios estrogênicos na lista de contaminantes emergentes, sendo contemplados no anexo 9, apenas alguns contaminantes orgânicos, inorgânicos e pesticidas. No entanto, tramita o projeto de Lei 4541/20, que determina que o Poder Executivo estabeleça limite de concentração de estrogênio em redes de água e esgoto. A proposição estabelece que o nível de concentração de estrogênio nas estações de tratamento de esgoto e na água potável para abastecimento público não ultrapasse o limite que causa danos à saúde e ao meio ambiente. De acordo com a proposta, esse limite deve ser definido por meio de regulamento. O projeto será analisado pelas comissões de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável; de Minas e Energia; de Desenvolvimento Urbano; e de Constituição e Justiça e de Cidadania (XAVIER, 2021).

2.5 MONITORAMENTO DE ÁGUAS SUPERFICIAIS NO ESTADO DE SÃO PAULO

No estado de São Paulo a qualidade das águas superficiais é monitorada pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). O objetivo desse monitoramento é fazer um diagnóstico da qualidade das águas, verificando a conformidade com a legislação ambiental; identificar áreas prioritárias para o controle da poluição das águas, tais como trechos de rios e estuários onde a sua qualidade possa estar mais comprometida, possibilitando, assim, ações preventivas e corretivas da CETESB e de outros órgãos; subsidiar o diagnóstico e controle da qualidade das águas doces utilizadas para o abastecimento público, verificando se suas características são compatíveis com o tratamento existente, bem como para os seus usos (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019).

De acordo com a Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005, as águas superficiais são classificadas segundo a qualidade requerida para seu uso. No total são treze classes de qualidade, sendo que para cada um dos usos e classes de qualidade foram estabelecidos padrões por meio de variáveis descritivas, como materiais flutuantes não naturais, óleos e graxas, substâncias que propiciam gosto ou odor, corantes provenientes de fontes antrópicas, resíduos sólidos objetáveis e toxicidade e; quantitativas, tais como pH, DBO, OD, substâncias

orgânicas, metais totais e dissolvidos, densidade de cianobactérias, teor de clorofila, entre outras, onde existem faixas de concentração permitidas. O limite máximo permissível das variáveis para cada classe de água é denominado de padrão de qualidade (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019).

Caso ocorra a necessidade de estudos específicos em determinados trechos ou reservatórios, outras variáveis podem ser determinadas, para diagnósticos mais detalhados (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019).

Em relação aos Des, a Cetesb ainda não realiza monitoramento, mas realiza teste de atividade estrogênica, utilizando o ensaio biológico BLYES (Bioluminescent yeast screen). Os resultados do ensaio são expressos em atividade equivalente comparada a uma substância referência, no caso o hormônio natural 17-beta-estradiol (EEQ: equivalentes de estradiol, o mesmo que ng eq. estradiol/L) (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019). No relatório da Cetesb 2018 foi constatado a presença de nitrogênio total, nos locais avaliados do Estado de São Paulo, o que indica que o ensaio esteja detectando compostos provenientes de esgoto doméstico, como hormônios naturais ou sintéticos (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2018). Os resultados do BLYES indicam se o ponto avaliado apresenta atividade estrogênica, mas o método não é capaz de determinar qual ou quais compostos estão provocando esta atividade.

3 JUSTIFICATIVA

A preocupação em identificar e reduzir os níveis de hormônios em águas para o consumo humano é de ordem mundial. Novas metodologias para análise e remoção destes compostos têm sido extensivamente estudadas. Discussões e estabelecimento de normatizações e programas de monitoramento internacionais, com a criação de legislações específicas para estas substâncias em água e efluente também estão em andamento. O Brasil participa das discussões, porém, ainda não possui uma legislação e normatização para controle desses contaminantes, nem tampouco as agências ambientais brasileiras se encontram aptas a realizar um monitoramento contínuo.

O intuito deste trabalho é fornecer uma avaliação crítica dos métodos de análise e remoção de estrogênios em águas superficiais que possa contribuir para que as agências reguladoras nacionais tenham um indicador de metodologias eficientes e de baixo custo para que possam contemplar tais compostos em seus programas de monitoramento.

4 OBJETIVOS

4.1 GERAL

- Realizar uma atualização e uma avaliação comparativa dos métodos de análise e de remoção de estrogênios em águas superficiais, existentes na literatura, visando contribuir com as necessidades das agências ambientais brasileiras.

4.2 ESPECÍFICOS

- Buscar e avaliar as diretrizes e normas atuais aplicadas ao monitoramento de estrogênios em águas superficiais;
- Realizar uma avaliação comparativa das técnicas de análise para os estrogênios em especial para o 17-alfa-etinilestradiol em águas superficiais (últimos 5 anos) em termos de limite de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), buscando métodos mais simples e fáceis de implementar;
- Realizar uma análise transversal das técnicas de remediação existentes na literatura (seja na legislação ou artigos científicos) para remoção dos principais estrogênios em águas superficiais, quanto a percentagem de remoção e custos (últimos 5 anos).

5 METODOLOGIA

O estudo foi desenvolvido em caráter descritivo, utilizando como base os métodos de análise documental, análise transversal e quadro comparativo. Todos os dados coletados foram analisados qualitativamente e descritivamente.

5.1 ANÁLISE DOCUMENTAL

Silva (2009) caracteriza o método de pesquisa documental, como uma investigação da realidade, que não traz uma única concepção da pesquisa, quando utilizada na abordagem de caráter compreensivo, seu enfoque é mais crítico. Sendo um método de pesquisa documental aquele que busca compreender de forma indireta uma situação, por meio da análise dos inúmeros tipos de documentos (SILVA, 2009).

A análise documental foi baseada na literatura, por meio da análise de diversas leis, normatizações, métodos de análise e processos de tratamento de remoção, descritos nas legislações internacionais e também em documentos científicos. As buscas foram feitas no site da EPA e da União Europeia (EPA,2021; UNIÃO EUROPEIA,2021), e nos sites de busca: Web of Science e SCOPUS (Elsevier) (CAPES,2020). Foram utilizadas as seguintes palavras-chaves em inglês: *estrogen and determination*, *estrogen and chromatography*, *estrogen and removal* e *estrogen and removal in water*.

5.2 ANÁLISE TRANSVERSAL E QUADRO COMPARATIVO

Após a etapa de atualização dos dados secundários das normatizações, legislações e artigos científicos, esses dados foram convertidos em texto (redação), quadros e tabelas e gráficos, utilizando o programa Excel. O quadro comparativo foi elaborado a fim de se comparar os métodos de análise e técnicas de remoção (usando critério de custos, limites, facilidade de operacionalização, implementação e eficiência) e as normatizações internacionais da EPA e da União Europeia. O entendimento dos dados obtidos, segundo a perspectiva dos participantes da situação estudada e, a partir, daí sua interpretação se enquadra na definição de pesquisa qualitativa (GODOY, 1995; NEVES, 1996).

Neste estudo, a análise transversal foi realizada da seguinte maneira:

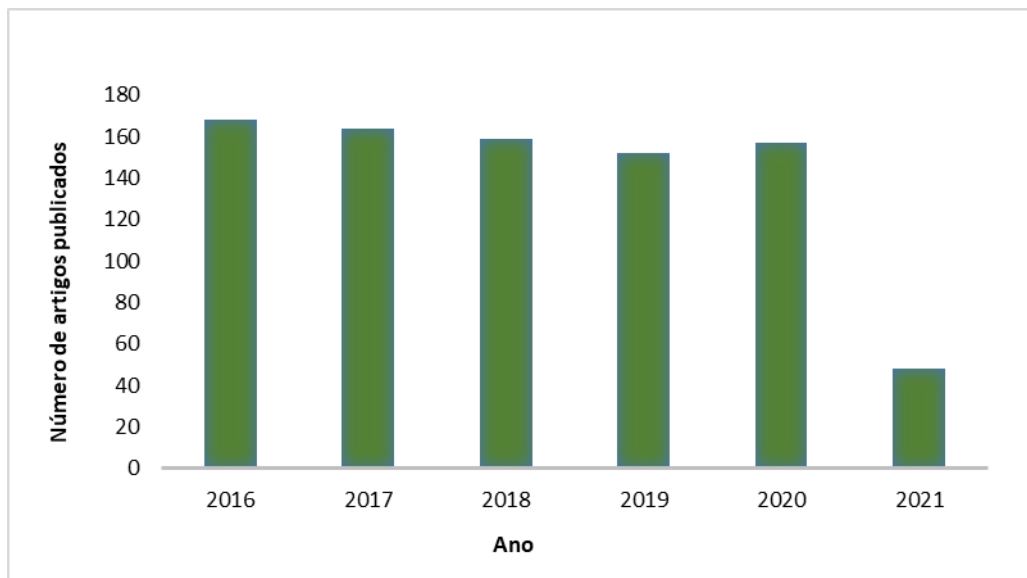
- a) Comparação das normatizações internacionais da EPA (USA) e da União Europeia referentes aos limites e métodos de análise oficiais para monitoramento do 17-alfa-etinilestradiol.
- b) Avaliação de outros métodos de análise existentes na literatura em termos de limite de detecção e quantificação, facilidade de operação e custos.
- c) Avaliação de técnicas de remoção existentes na literatura em termos de custos, facilidade de operação, implementação e eficiência.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 TÉCNICAS E MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ESTROGÊNIOS

A Figura 3 apresenta o levantamento dos artigos publicados relativos à determinação de estrogênios nos últimos cinco anos em todas as matrizes. Para a busca, utilizou a base de dados *Web of Science*, um total de 848 artigos foram encontrados, utilizando o tópico “*estrogen and determination*”.

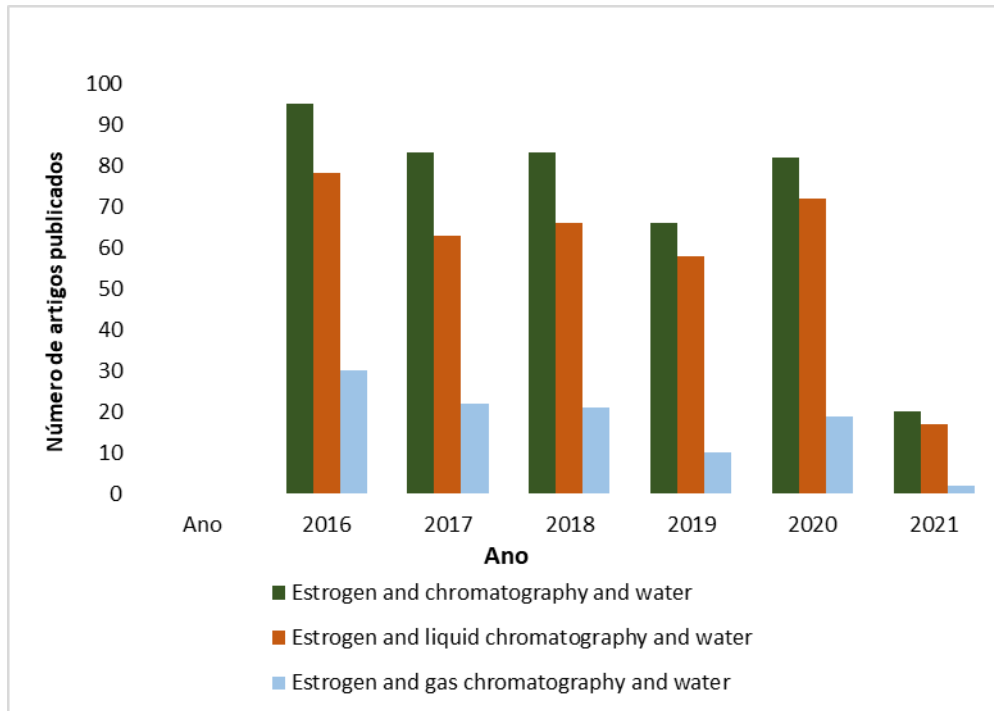
Figura 3 - Pesquisa por Tópico: *estrogen and determination*



Fonte: Web of Science, acesso em 18 de maio de 2021.

A figura 4 também apresenta o levantamento dos artigos publicados nos últimos cinco anos, relativos à determinação de estrogênios utilizando técnicas cromatográficas. A busca utilizando como tópico “técnicas cromatográficas” trouxe 429 artigos, para a cromatografia líquida 354 artigos e para a cromatografia gasosa 104 artigos. A busca foi realizada na base de dados *Web of Science*.

Figura 4 - Pesquisa por Tópico: *estrogen and chromatography*



Fonte: Web of Science, acesso em 18 de maio de 2021.

Observando a Figura 3 e 4, é possível verificar o interesse pelos estudos de técnicas para determinação de estrogênios nos últimos anos, acompanhado o desenvolvimento de técnicas instrumentais. A publicação de artigos utilizando a cromatografia líquida (HPLC) foi superior a cromatografia gasosa (GC), fato que pode ser explicado pela busca de novas metodologias que superem as limitações do GC. Apesar disso, ambas as técnicas têm se demonstrado adequadas na análise de hormônios, atingindo os baixos limites de detecção necessários.

Para uma análise mais específica, foi realizado um refinamento na busca, considerando análise de estrogênios em matrizes diversas, como água superficial, subterrânea e efluentes. A busca foi realizada na base de dados *Web of Science* e a *SCOPUS (Elsevier)*. A partir dessa pesquisa, foi construída uma tabela mostrando as principais técnicas utilizadas, os limites de detecção (LODs) e limites de quantificação (LOQs) para análise de estrogênios (Apêndice A). O Apêndice A resume os estudos publicados nos últimos seis anos (2016 a 2021) sobre a determinação de hormônios em diferentes matrizes aquosas.

6.2 ANÁLISE TRANSVERSAL DAS NORMATIZAÇÕES DA UE E DA EPA

Tanto os Estados Unidos como a União Europeia possuem normatizações para determinação dos valores de hormônios em águas para consumo humano.

Silva (2014) relata que uma norma nada mais é do que um conjunto de regras a ser seguido por determinada sociedade ou país. Já uma lei é uma norma jurídica escrita, que regula o que pode e o que não pode ser feito, e o seu descumprimento acarreta sanções. Portanto, foi possível concluir que toda lei é uma norma, mas nem toda norma é uma lei. Então, as normativas da Comissão Europeia para contaminantes emergentes não tem poder de lei, mas sim de diretivas. Estas diretivas possuem um prazo para passarem a ser Lei. Os países da UE devem submeter o texto das medidas nacionais de execução que transpõem as disposições da diretiva para a legislação nacional à uma Comissão, que verifica se essas medidas cumprem devidamente os objetivos estabelecidos. Caso não cumpram, a Comissão instaura um procedimento de infração pelo não cumprimento das mesmas (COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS, 2019).

Nas normatizações da UE e USA são definidos os limites de detecção para os diferentes hormônios em água. A técnica analítica empregada tanto nos USA quanto na UE é a LC/MS (Tabela 4).

Tabela 2 - Limites de detecção dos métodos para estrogênios empregando LC/MS pela EPA e UE.

HORMÔNIOS	LOD	
	EPA (ng/L)	UE (ng/L)
E1 (estrone)	0,17	0,4
E2 (17-beta-estradiol)	0,071	0,4
EE2 (17-alfa-etinilestradiol)	0,18	0,035
E3 (estriol)	0,068	-

Fonte: UCMR 3 - LIST 2 (EPA, 2015), Directiva da União Europeia 2015/495, adaptado de Ribeiro; Moraes (2019)

A análise transversal das normatizações foi realizada pela comparação dos limites de detecção para os quatro estrogênios, visando identificar qual das normas se apresentava mais restritiva. É possível observar que os valores de LOD para hormônios nos USA são maiores que os considerados pela UE. A diretiva da UE é

mais restritiva para o limite de detecção do EE2 considerando o valor de 0,035 ng/L em contrapartida ao valor de 0,18 ng/L referenciado pelos USA. Entretanto, na normatização americana, também contemplam os valores limites do E3 (estriol), ao passo que a UE não apresenta valores caracterizados para esse hormônio.

6.3 ANÁLISE TRANSVERSAL DOS MÉTODOS ANALÍTICOS ENCONTRADOS NA LITERATURA EM RELAÇÃO AS NORMATIZAÇÕES INTERNACIONAIS

Os dados encontrados na literatura (Apêndice A) foram avaliados de forma transversal, comparando com as normatizações internacionais. Para que fosse possível realizar essa análise, elaborou-se uma classificação para os itens avaliados, atribuindo-lhes um conceito qualitativo, tendo como parâmetro os LOD das normatizações da UE e USA como ilustrado na Tabela 5.

Tabela 3 - Conceito qualitativo da análise transversal dos métodos analíticos

NORMAS	CLASSIFICAÇÃO (LOD –EE2)	SIGLAS
USA (Estados Unidos)	Aceitável / Inaceitável	A-US / I-US
UE (União Europeia)	Aceitável / Inaceitável	A-UE / I-UE

Fonte: Adaptado de Ribeiro; Moraes (2019)

Este quadro foi elaborado para o presente trabalho com o simples intuito de qualificar, abrangentemente, os principais elementos das técnicas analíticas, elucidando, contudo, uma avaliação geral desses tópicos. Os seguintes itens foram avaliados: técnicas analíticas, preparo de amostra, matriz, classificação, limite de detecção e custos.

Os LODs que estão presentes no quadro 4 foram selecionados de acordo com o valor de limite mais restrito, ou seja, o menor número que foi considerado.

Quadro 4 - Análise transversal dos métodos analíticos encontrados na literatura.

SS	ITENS AVALIADOS				CUSTO MEDIO DO EQUIPAMENTO ¹
	PREPARO AMOSTRA	MATRIZES	CLASSIFICAÇÃO	LOD (ng/L)	
GC-MS	SPE Derivatização	Efluente	I-US / A-EU A-US / A-EU A-US / I-EU	E1 - 0,3 E2 - 0,2 EE2- 0,1 E3 -	± \$ 100 à 200 mil
	RDSE	Água Superficial	A-US / A-EU A-US / A-EU A-US / I-EU I-US	E1 - 0,04 E2 - 0,04 EE2- 0,07 E3 - 0,07	
	SPE Derivatização	Água Subterrânea	I-US / A-EU A-US / A-EU A-US / I-EU A-US	E1 - 0,2 E2 - 0,03 EE2- 0,05 E3 - 0,06	
	SPE Derivatização	Água Abastecimento	—	—	
LC-MS	SPE	Efluente	A-US / A-EU A-US / A-EU A-US / A-EU A-US	E1 - 0,02 E2 - 0,02 EE2- 0,02 E3 - 0,02	± \$ 200 à 400 mil
		Água Superficial	A-US / A-EU A-US / A-EU A-US / A-EU A-US	E1 - 0,02 E2 - 0,02 EE2- 0,02 E3 - 0,02	
		Água Subterrânea	A-US / A-EU A-US / A-EU I-US / I-EU A-US	E1 - 0,02 E2 - 0,01 EE2- 0,2 E3 - 0,03	
		Água Abastecimento	A-US / A-EU I-US / A-EU I-US / I-EU I-US	E1 - 0,1 E2 - 0,2 EE2- 0,2 E3 - 0,2	

Fonte: Adaptado de Ribeiro; Moraes (2019)

¹ Valores estimados por profissionais de venda de equipamentos da área.

Devido à baixa concentração de estrogênios em água (ng/L), observa-se que a maioria dos métodos de análise utilizados para determinação de hormônios em sua maioria são de técnicas analíticas cromatográficas, quase sempre associadas à detecção por espectrometria de massas (MS) e preparação da amostra por extração em fase sólida (SPE), o que as tornam demasiadamente dispendiosas. O uso de extração por SPE é relevante, pois concentra os compostos da amostra coletada, facilitando assim sua detecção e quantificação, visto que tais hormônios sintéticos sempre estão presentes em faixas de nanograma por litro no corpo hídrico.

A SPE é empregada para o preparo das amostras nas duas técnicas (GC-MS e LC-MS); entretanto a técnica GC-MS necessita de uma etapa a mais antes da análise, que é a derivatização.

Não existe um derivatizante específico para estrógenos, podendo-se utilizar vários deles, uma vez que quase todos reagem com o grupo hidroxila dos esteróis.

Alguns reagentes derivatizantes são bem dispendiosos, o que torna as análises em GC mais caras e mais demoradas que a LC.

Comparando essas duas técnicas, a partir do quadro 4, verifica-se que para as matrizes água superficial, efluentes e água subterrânea, os hormônios E1 e E3 não ficaram dentro dos critérios estabelecidos pela normatização da US. Para a normatização do EU, o hormônio EE2 não ficou dentro do limite em nenhuma das matrizes descritas. Não foi encontrado na literatura analisada nenhum estudo para água de abastecimento utilizando a GC-MS.

Para a técnica de LC-MS os hormônios E2, EE2 e E3 não atenderam os parâmetros estabelecidos pela US para as matrizes de água superficial e água subterrânea, já para a normatização da EU o EE2 não atendeu aos critérios para as mesmas matrizes citadas anteriormente.

Em relação aos custos dos equipamentos, o valor do LC-MS é quase duas vezes maior que o do GC-MS. Vale salientar que a GC-MS, apesar de necessitar de uma etapa a mais na metodologia (derivatização), o que implica em maior custo do método e maior tempo de preparo da amostra, o equipamento ainda é mais acessível que a LC-MS. Apesar disso, a maioria dos trabalhos utiliza o LC-MS na análise dos hormônios em águas (Apêndice A).

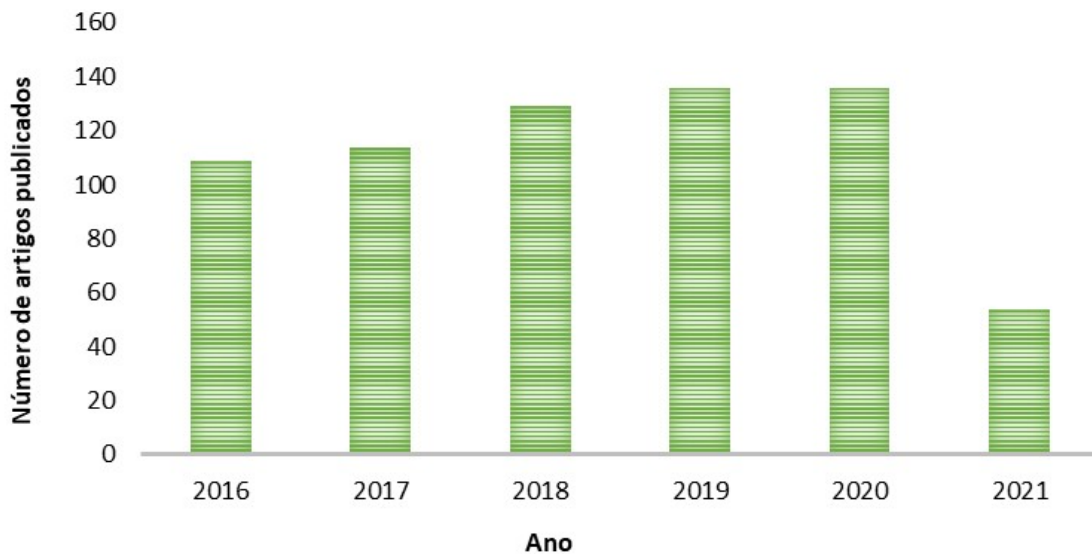
A questão de o LOD ser muito restritivo para UE foi discutida e observada na pesquisa de CESEN e HEATH (2017). Eles desenvolveram um método usando SPE e GC/MS para análise dos estrogênios e calcularam os LODs de três maneiras

diferentes, sendo observadas variações significativas entre as mesmas. Mesmo assim não conseguiram alcançar o limite proposto pela diretiva europeia. Isto evidencia a importância de se definir, além da técnica empregada, o método de estimativa de LOD e LOQ nas normatizações e legislações futuras.

6.4 PROCESSOS DE REMOÇÃO PARA OS ESTROGÊNIOS: EFICIÊNCIA

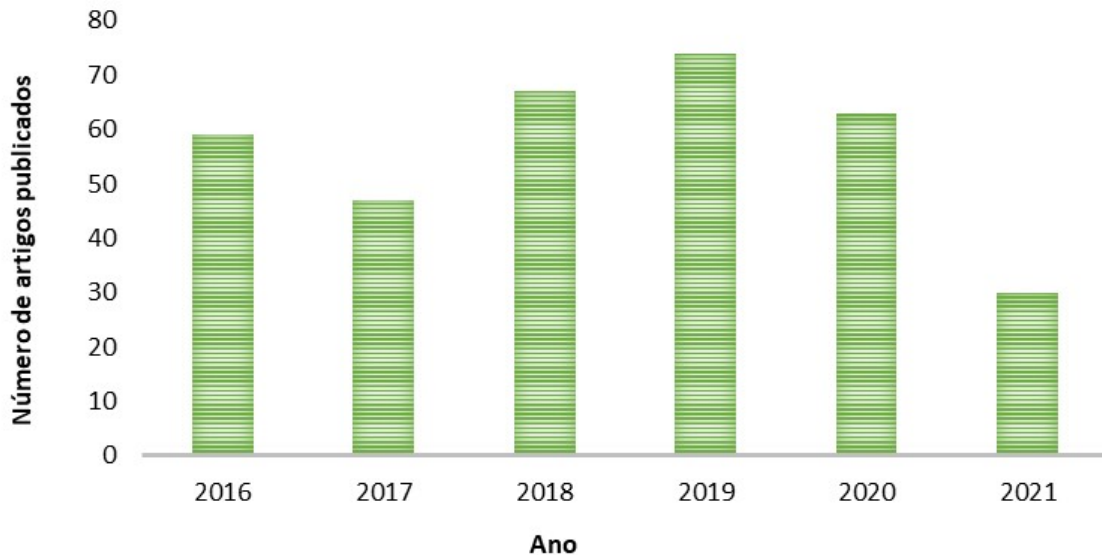
Foi realizado um levantamento dos artigos publicados relativo à remoção de estrogênios nos últimos cinco anos (Figura 5 e 6). A busca foi realizada na base de dados *Web of Science*. Considerando todas as matrizes ambientais (Fig. 5) e um levantamento da remoção somente na matriz água (Fig. 6).

Figura 5 - Artigos publicados relativo à remoção de estrogênios em diversas matrizes. Pesquisa por Tópico: *estrogen and removal*.



Fonte: Web of Science. Acesso em 19 de maio de 2021.

Figura 6 - Artigos publicados relativo à remoção de estrogênios em água. Pesquisa por Tópico: *estrogen and removal in water*.



Fonte: Web of Science. Acesso em 20 de maio de 2021.

Observando esses dois gráficos, é possível verificar o interesse por técnicas de remoção nos últimos anos, fato que pode ser explicado pelo aumento populacional e conseqüentemente, o aumento da eliminação dessas substâncias no meio ambiente, o que torna muito importante o estudo de técnicas eficientes para a remoção, evitando o lançamento nos corpos hídricos e com isso, evitar os efeitos mutagênicos, teratogênicos e até carcinogênicos, dessas substâncias estrogênicas (VIALI, 2014).

Com o intuito de refinar a busca para matrizes de interesse, foi feito um novo levantamento, considerando efluentes, águas superficiais e subterrâneas, e os principais artigos encontrados na literatura foram dispostos em uma tabela (Apêndice B) com algumas das técnicas de remoções e as respectivas taxas de remoção.

Entre as técnicas de remoção existentes na literatura, destacam-se a: Sorção, Biodegradação, Lodo Ativado (por diferentes microrganismos), Fotodegradação, Reator, Ozonização, Fotólise UVA, *Wetlands* e Oxidação (AMIN *et al.*, 2018; ARIS *et al.*, 2014; BAYODE *et al.*, 2020; DÍAS *et al.*, 2018; GOGOI *et al.*, 2018; JÜRGENS *et al.*, 2002; LOUROS *et al.*, 2021; PETRIE *et al.*, 2013; RACZ *et al.*, 2012; SUN *et al.*, 2019; TAHAR *et al.*, 2018; TIEDEKEN *et al.*, 2017), as quais apresentam eficiência

de média a alta na remoção dos hormônios, porém, a maioria desses processos ainda não são utilizados nas estações de tratamento convencionais de água.

A remoção de contaminantes emergentes representa um grande desafio tecnológico, visto que inúmeros processos de remoção têm utilizado técnicas convencionais não tão eficientes.

Os processos atuais de tratamento de água, em geral, englobam as técnicas de coagulação, floculação, sedimentação/flotação, filtração e desinfecção; no entanto, estes não têm se mostrado efetivos para a remoção de estrogênios, assim como os tratamentos de esgotos, também, não são eficientes na remoção dessas substâncias (VIALI, 2014).

Diversas metodologias e processos têm sido pesquisados para a remoção de estrogênios, especialmente para a remoção do 17-alfa-etinilestradiol, com enfoque para os processos eletroquímicos (processos oxidativos avançados (POA) e processos fotoeletrocatalíticos (PEC) empregando nanotubos estruturados) e enzimáticos, por exemplo empregando biomassa de leveduras como biosorvente (DEBS *et al.*, 2019).

Neste sentido, muitos estudos têm buscado novos processos que possam realizar essa remoção (TEIXEIRA, JARDIM, 2004). Tais processos são divididos em grupos: processos físicos (adsorção), processos biológicos e processos químicos, que promovem a adsorção ou degradação. Outras estratégias como processos eletroquímicos, como a eletro-oxidação e eletrocoagulação; enzimas como as lactases, com baixa especificidade, que efetuam a oxidação de alguns contaminantes, estão sendo consideradas como potenciais no tratamento de efluentes contaminados com substâncias emergentes (GARCIA, 2016).

Alguns estudos de tratamento de remoção foram pesquisados como GARCIA (2016), que realizou um estudo para remediação de 17-alfa-etinilestradiol, nos ensaios a enzima livre obteve 92 % de remoção do hormônio. Com a remediação eletroquímica, utilizou-se eletrodo de titânio, adquirindo a remoção de 86%, essas técnicas podem ser usadas separadamente ou em conjunto.

Ao realizar outro estudo Cong, Iwaya e Sakakibara (2014) somente obtiveram uma eficiência para remoção do estrogênio utilizando a técnica de remoção por oxidações e remoções eletroquímicas, obtendo 98 % de eficiência, demonstrando ser uma tecnologia satisfatória para tratamento de estrogênio em efluente, tais

processos são muito importantes devido tratamentos convencionais de esgotos e efluentes terem capacidade limitada para remover o 17-alfa-etinilestradiol.

CHENG *et al.*, (2018), utilizou no seu trabalho microalgas para remoção desses contaminantes emergentes e obteve 94 % de remoção, muitos trabalhos foram publicados nos últimos anos, utilizando processos parecidos, isso devido ao fato de que essas microalgas possuem rápida taxa de crescimento e alta eficiência de fotossíntese, além de tolerarem ambientes hostis, desde que as fontes de carbono e nitrogênio sejam adequadas, no entanto, pelo fato de as águas residuais possuírem um composição complexa, como produtos químicos tóxicos , com alto peso molecular e até mesmo refratários, exigem um pré-tratamento para o crescimento dessas algas, como processos de ozonização, método Fendon, que podem degradar produtos químicos tóxicos, decompor compostos orgânicos de alto peso molecular e aumentar a transmitância de luz.

Alguns estudos têm mostrado que para aplicações em larga escala os biorreatores de membrana (MBR), processo que consiste na combinação de um processo biológico e um processo de separação por membrana, tem possibilitado boas taxas de remoção, FONSECA *et al.*, (2021) em seu estudo relata uma taxa de remoção de 97-99 %.

6.5 ANÁLISE TRANSVERSAL DOS PROCESSOS DE REMOÇÃO

Os processos de remoção encontrados na literatura foram analisados transversalmente em relação a eficiência de remoção dos estrogênios (Quadro 5).

Quadro 5 - Comparação dos processos de remoção em relação a porcentagem de eficiência na remoção de estrogênios em efluentes e em água superficial

MATRIZ	ITENS AVALIADOS		
	PR	% REMOÇÃO	PAÍS
EFLUENTE	Sorção	0,7-43	Irã e Espanha
	Biodegradação	80-95	Irã e Bélgica
	Biorreator	60-95,7	Alemanha e Irã
	Lodo Ativado Aeróbico	90-100	Inglaterra

	Reator	95,7	-
	Degradação Fotocalítica	90	-
	LLE	90	Inglaterra
	Lodo Ativado (CAS)	82	Irã
	Fotólise UVA	50	Irlanda
	Wetlands	36-41	Espanha
	Degradação/Sorção	18-98	Espanha
	CAS/ MBR	78 60	Suécia e Inglaterra
	Biofiltração Ozonização Sorção	7-82 50-99,9 43	Suécia e Inglaterra
	Oxidação Ozonização	39-100 94-100	Espanha
	Microesferas de FeOOH @ MnO ₂ @ MnCO ₃	>90%	
	AOP- UV/H ₂ O ₂ UV/Cl	>90% (UVA/CL)	Brasil
	Osiose reversa/ UV / H ₂ O ₂ MBR-AOP/MBR-RO	MBR-AOP >99% MBR-RO - 97-99%	Brasil
ÁGUA SUPERFICIAL	Fotólise	40	Inglaterra
	Lodo Ativado Aeróbico	100	Inglaterra
	Degradação Anaeróbica	100	Inglaterra
	Lodo Ativado	97	Japão
	Ozonização	98-99	-
	Biodegradação	80	Bélgica
	Fotocatalise	>90	Brasil
	Biodegradação	94	China

Fonte: Adaptado de Ribeiro; Moraes (2019)

Diversos são os processos encontrados na literatura, para diferentes matrizes e diferentes estrogênios, sendo que sua capacidade de remoção está diretamente

relacionada com seu coeficiente de partição k_{ow} (octanol/água). Esse parâmetro vem sendo muito utilizado nos últimos anos em diferentes publicações, correlacionando-o com outras propriedades físicas, químicas e biológicas dos compostos, além do seu uso na estimativa de fatores de bioconcentração. Levando em consideração esse fator, o E2 possui maior facilidade de remoção, quando comparado ao EE2, que além disso é mais resistente a biodegradação, quando comparado aos outros estrogênios.

Para análise transversal das técnicas de remoção foi considerada uma margem de eficiência do menor ao maior valor de acordo com o Apêndice B, sendo possível observar que os valores variaram muito de processo a processo; isso deve-se ao fato de que as metodologias são diferentes entre si e porque cada processo submete as matrizes a um tempo distinto de exposição. Desta forma, para efeito da análise transversal foram selecionadas as metodologias que apresentaram menor eficiência de remoção dos estrogênios, que é a *Wetland*, e as que apresentaram a maior eficiência, que é a de Lodo ativado para matriz efluente.

Pode-se observar que o processo de *Wetland* realizado na Espanha apresentou somente 36-41 % de remoção enquanto o processo de Lodo Ativado Aeróbico na Inglaterra mostrou de 90-100 %.

O processo *Wetlands* é definido como áreas que estão inundadas ou saturadas na superfície ou na água subterrânea, numa frequência ou duração suficiente e sob condições normais para suportar uma vegetação típica adaptada para a vida em solo saturado. As *wetlands* consideradas naturais são várzeas, pântanos, mangues e outras similares. As construídas são escavações feitas no solo onde temos água e plantas que são usadas para a melhoria da qualidade das águas pluviais, para um polimento ou tratamento de esgotos. Possuem baixo custo, fácil operação e manutenção comparadas aos sistemas convencionais de tratamento. Vem sendo utilizadas em vários países para tratamento secundário e terciário de esgotos e para recuperação de rios degradados (ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA, 2008).

Existem várias técnicas de construção e manejo de *wetlands*, que combinam processos químicos, físicos e biológicos, com o objetivo de tratar diferentes tipos de efluentes. São consideradas “sustentáveis” na maioria dos casos por não utilizarem produtos químicos, além do que, a biomassa gerada pelas plantas pode ser

reutilizada como adubo e ração animal, entre outras vantagens (ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA, 2008).

O tratamento com Lodo Ativado é realizado por microrganismos que crescem sob a forma de flocos, originando uma massa ou lodo biológico ativo, que se mantém em suspensão no efluente aerado que se pretende tratar. O princípio do processo consiste no fornecimento constante de matéria orgânica e oxigênio a uma comunidade de microrganismos que, por meio do seu metabolismo, transformam essa matéria orgânica em nova biomassa microbiana, CO₂, H₂O e minerais. Estes microrganismos, com auxílio do oxigênio, decompõem essa matéria orgânica, que é usada como "alimento" e fonte de energia, mediante processos oxidativos. Nesse processo, o efluente precisa ser submetido a temperaturas específicas, estar com o pH e oxigênio dissolvido (OD) controlados, além de obedecer a relação da massa com os nutrientes de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) que variam com a biota formada em cada estação. Os sistemas aeróbios mais comuns são lagoas aeradas, filtros biológicos e os sistemas de lodos ativados que propiciam uma melhor eficiência na remoção de cargas (CANLER *et al.*, 2011).

Para matriz de água superficial o processo que apresentou maior eficiência foi a Degradação Aeróbica realizado na Inglaterra, com 100 % de remoção, mecanismo este semelhante ao lodo ativado. A degradação fotocatalítica apresenta uma taxa de 90-99 % de remoção, porém, é um método mais dispendioso e que necessita de estudos que investiguem os mecanismos envolvidos e a produção de metabolitos. A fotólise é definida como decomposição ou dissociação de uma molécula como resultado da absorção de radiação luminosa (decomposição química pela ação da luz) (OLIVEIRA, 2014).

Existem poucos trabalhos na literatura que comparam diretamente a aplicação de cada um desses processos para a remoção desses estrogênios, considerando uma perspectiva econômica. Além das técnicas instrumentais, dos processos de remoção, a estimativa de custo é um parâmetro importante para enfrentar a necessidade iminente de implantação de tratamentos avançados de efluentes municipais, visto que existe uma tendência dos países adotarem medidas mais restritivas e criarem leis que exijam maiores percentuais de remoção de micropoluentes (QUEIROZ, 2011).

No Brasil, especificamente em São Paulo, a Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) é a responsável por realizar o tratamento

de esgoto e o fornecimento de água potável para a população. A SABESP emprega no tratamento de esgoto duas metodologias, a saber: lagoas facultativas e o lodo ativado aeróbico. Para o tratamento de água é empregado apenas uso de técnicas físico-químicas (SABESP, 2021). Em consulta aos relatórios mensais da companhia de janeiro a abril de 2021 quanto à qualidade da água tratada para abastecimento, os parâmetros analisados são: turbidez, cor aparente, cloro residual livre, coliforme totais e *Escherichia Coli*. Esses parâmetros estão em conformidade com a Portaria de Consolidação Nº 5/2017 Anexo XX, que dispõe sobre padrões de qualidade de água para consumo humano.

Quanto ao tratamento de esgoto, a companhia dispõe de relatórios semestrais para afluente e efluente, e os últimos disponíveis são de 2018, onde os parâmetros analisados para efluente são DBO e DQO, materiais sedimentáveis, óleos e graxas, pH, coliformes termotolerantes e temperatura. Para os afluentes são analisados os DBO, DQO, temperatura e pH.

Desta forma, pode-se verificar que em nenhum momento são contemplados, tanto no tratamento de água quanto do esgoto, os resíduos de contaminantes emergentes como os hormônios, antibióticos, pesticidas, etc. Isto provavelmente deve-se ao fato que no Brasil ainda não é uma exigência legal.

De acordo com os autores ARIS, SHAMSUDDIN e PRAVEENA (2014) e WEBER *et al.* (2005), o emprego de lodo ativado aeróbico em três horas de tratamento proporcionou uma eficiência de remoção de 100 % para EE2. Entretanto, a SABESP também utiliza em alguns locais o mesmo tratamento com lodo ativado, porém não cita quais microrganismos são utilizados (SABESP, 2021).

Um trabalho pioneiro foi realizado pela Universidade de Campinas (UNICAMP), localizada no interior no estado em São Paulo, onde a água da cidade é tratada pela SABESP. Neste estudo amostras de água da torneira foram analisadas para seis contaminantes emergentes (estigmasterol-estradiol, colesterol, bisfenol A, cafeína, estrona e 17 β -estradiol) usando a técnica SPE-GC-MS. O estigmasterol pode ser quantificado em 83 % das amostras, seguidas de cafeína (67 %), bisfenol A (33 %) e colesterol (33 %). Estrona e 17 β -estradiol foram detectados apenas em amostras coletados durante a estação seca. Estrona foi encontrada em duas amostras a uma concentração média de 0,07 μgL^{-1} , enquanto o 17 β -estradiol (0,10 μgL^{-1}) foi encontrado apenas em uma ocasião (SODRÉ *et al.*, 2010).

A maioria dos compostos estudados, no entanto, não são considerados padrões para água potável. Portanto, os riscos associados a ingestão de água potável ainda não foram avaliados. Pouco se sabe sobre os efeitos crônicos em consumidores de água expostos a baixos níveis de bisfenol, entre outros. Além disso, os critérios de água potável no Brasil e no resto do mundo são baseados em dados de toxicidade de compostos individuais e não de uma mistura de produtos químicos. Assim, os efeitos sinérgicos / antagonistas podem tornar-se uma questão importante quando se lida com compostos orgânicos múltiplos, especialmente em baixas concentrações (SODRÉ *et al.*, 2010).

7 CONCLUSÃO

Nos últimos anos foram publicados muitos artigos acerca da análise e remoção dos hormônios esteroidais estrona (E1), estriol (E3), 17 β -estradiol (E2) e 17 α -etinilestradiol (EE2), com o intuito de melhorar as técnicas analíticas, tornando-as mais sensíveis e com maior seletividade, assim como obter métodos de remoções mais viáveis, eficientes e econômicos. As técnicas instrumentais utilizadas para análise de estrogênios são as técnicas cromatográficas acopladas ao detector de espectrometria de massas, pois apresentam sensibilidade, seletividade e eficiência no processo de separação. No entanto, devido à baixa concentração desses hormônios em água, faz-se necessária uma etapa de pré-concentração, sendo praticamente unânime entre os artigos a técnica de extração em fase sólida (SPE), devido a ser um processo simples e a grande gama de cartuchos para diferentes análises estar disponível no mercado.

A análise transversal dos métodos de remoção mostrou que entre as mais diversas técnicas disponíveis na literatura, a degradação anaeróbica e o método de lodo ativado aeróbico obtiveram as melhores taxas de remoção. Ambas as técnicas possuem mecanismos semelhantes, porém esta última ainda é um método mais caro e que necessita de mais aprofundamento para entender os mecanismos envolvidos e a formação dos metabolitos durante o processo.

As diretrizes e normas existentes contemplam concentrações muito baixas destes compostos em água, o que torna dispendiosa sua análise, necessitando de equipamentos e detectores de alto custo como o LC-MS e o GC-MS. O Brasil segue sem ter legislação específica para esses contaminantes emergentes, tendo sido encontrado apenas um projeto de Lei 4541/20, que tramita desde fevereiro de 2021. No entanto, até o momento, nenhuma outra informação foi divulgada sobre este projeto.

Por fim, surge o questionamento se os limites estabelecidos pelas normas internacionais precisam ser tão restritivos no âmbito nacional, considerando que exigem técnicas onerosas para sua análise. O Brasil poderia investir em pesquisas toxicológicas para a realidade local, que poderia levar a limites menos restritivos, o que levaria ao desenvolvimento de métodos usando técnicas mais viáveis financeiramente, que contribuiria com as agências ambientais brasileiras a conseguir monitorar esses compostos em águas.

8 REFERÊNCIAS

- ADEEL, Muhammad *et al.* Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: a critical review. **Environment international**, v. 99, p. 107-119, 2017.
- AERNI, Hans-Rudolf *et al.* Combined biological and chemical assessment of estrogenic activities in wastewater treatment plant effluents. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 378, n. 3, p. 688-696, 2004.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Cuidando das águas: soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos. Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente**. 2. Ed. Brasília: ANA, 2011.
- AHMED, Mohammad Boshir *et al.* Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. **Journal of hazardous materials**, v. 323, p. 274-298, 2017.
- ALDA, Maria J.; BARCELÓ, Damià. Review of analytical methods for the determination of estrogens and progestogens in waste waters. **Fresenius' journal of analytical chemistry**, v. 371, n. 4, p. 437-447, 2001.
- ALVES, Juliano Eduardo. GC-MS× LC-MS/MS para a determinação de hormônios esteroidais em amostras ambientais aquosas. 2017. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/181148>. Acesso em 15 de junho, 2021.
- AMIN, Mohammad Mehdi *et al.* Biodegradation of natural and synthetic estrogens in moving bed bioreactor. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 2, p. 393-399, 2018.
- ARIS, Ahmad Zaharin; SHAMSUDDIN, Aida Soraya; PRAVEENA, Sarva Mangala. Occurrence of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review. **Environment international**, v. 69, p. 104-119, 2014.
- ARISMENDI, D. *et al.* Simultaneous determination of multiresidue and multiclass emerging contaminants in waters by rotating-disk sorptive extraction–derivatization–gas chromatography/mass spectrometry. **Talanta**, v. 201, p. 480-489, 2019.
- ASIF, Muhammad Bilal *et al.* Removal of trace organic contaminants by enzymatic membrane bioreactors: Role of membrane retention and biodegradation. **Journal of Membrane Science**, v. 611, p. 118345, 2020.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL (ABES). **Guia de potabilidade para substâncias químicas**; Gisela de Aragão Umbuzeiro (coord.). São Paulo: Limiar, 2012
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR ISO 17025**. ISO, IEC 17025: Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2005.
- BARONTI, Chiara *et al.* Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 24, p. 5059-5066, 2000.
- BATISTA R. C. *et al.* Remediação Eletroquímica do 17 α -Ethinilestradiol sob Diferentes Regimes de Agitação e Força Eletromotriz. **Cleaner production initiatives and challenges for a sustainable world**. 3rd International workshop advances in cleaner production, São Paulo, 2011.

BAYODE, Ajibola A. et al. Tuning ZnO/GO pn heterostructure with carbon interlayer supported on clay for visible-light catalysis: Removal of steroid estrogens from water. **Chemical Engineering Journal**, p. 127668, 2020.

BELFROID, A. C. et al. Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands. **Science of the Total Environment**, v. 225, n. 1-2, p. 101-108, 1999.

BENIJTS, Tom et al. Analysis of estrogenic contaminants in river water using liquid chromatography coupled to ion trap based mass spectrometry. **Rapid communications in mass spectrometry**, v. 16, n. 14, p. 1358-1364, 2002.

BERETTA, M. Contaminantes Emergentes - Desafios e Perspectivas. **Revista Química Industrial**. Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana da Fundação Oswaldo Cruz – Escola Nacional de Saúde Pública (FIOCRUZ/ENSP), 2011.

BIRKETT, Jason W.; LESTER, John N. (Ed.). **Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes**. IWA Publishing, 2002. bisphenol A and 17 α -ethynylestradiol in sewage sludge, v. 368, n. 1-7, p. 739-745, 2019.

BORTHAKUR, Priyakshree et al. Adsorption of 17 α -ethynyl estradiol and β -estradiol on graphene oxide surface: an experimental and computational study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 269, p. 160-168, 2018.

BRASIL. **Casa Civil** – Subchefia para Assuntos Jurídicos. Lei Nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em: <[BRASIL. **Casa Civil** – Subchefia para assuntos Jurídicos. Lei Nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Disponível em: <\[http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9433.htm\]\(http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9433.htm\)>. Acesso em 15 de junho, 2021.](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm#:~:text=LEI%20N%C2%BA%206.938%2C%20DE%2031%20DE%20AGOSTO%20DE%201981&text=Disp%C3%B5e%20sobre%20a%20Pol%C3%ADtica%20Nacional,Lei%2C%20com%20fundamento%20no%20art.>”. Acesso em 15 de junho, 2021.</p></div><div data-bbox=)

BRASIL. **Ministério da Saúde**. Portaria de Consolidação nº 5 de 28 de setembro de 2017 – Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. ANEXO XX - Do Controle e da Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade. Disponível em: <<https://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida----o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf>>. Acesso em 15 de junho, 2021.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente**. Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfcd_a_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf>. Acesso em 15 de junho, 2021.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente**. Resolução CONAMA Nº 396, de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Disponível em: <<http://portalpnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLU%C3%87%C3%83O%20CONAMA%20n%C2%BA%20396.pdf>>. Acesso em 15 de junho, 2021.

BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente**. Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <http://www.adasa.df.gov.br/images/stories/anexos/8Legislacao/Res_CONAMA/Resolucao_CONAMA_430_2011.pdf> Acesso em 15 de junho, 2021.

CAMPOS, Julyenne Meneghetti; QUEIROZ, Sonia CN; ROSTON, Denis M. Removal of the endocrine disruptors ethinyl estradiol, bisphenol A, and levonorgestrel by subsurface constructed wetlands. **Science of the total environment**, v. 693, p. 133514, 2019.

CANLER, Jean-Pierre et al. **Aide au diagnostic des stations d'épuration par l'observation microscopique des boues activées**. Editions Quae, 2011.

ČESEN, Marjeta; HEATH, Ester. Disk-based solid phase extraction for the determination of diclofenac and steroidal estrogens E1, E2 and EE2 listed in the WFD watch list by GC–MS. **Science of the Total Environment**, v. 590, p. 832-837, 2017.

CHAVES, Fernanda Pereira et al. Comparative endocrine disrupting compound removal from real wastewater by UV/Cl and UV/H₂O₂: Effect of pH, estrogenic activity, transformation products and toxicity. **Science of The Total Environment**, v. 746, p. 141041, 2020.

CHAVES, Fernanda Pereira et al. Comparative endocrine disrupting compound removal from real wastewater by UV/Cl and UV/H₂O₂: Effect of pH, estrogenic activity, transformation products and toxicity. **Science of The Total Environment**, v. 746, p. 141041, 2020.

CHENG, Jun et al. Removing ethinylestradiol from wastewater by microalgae mutant *Chlorella* PY-ZU1 with CO₂ fixation. **Bioresource technology**, v. 249, p. 284-289, 2018.

CLOUZOT, Ludiwine et al. 17 α -Ethinylestradiol: An endocrine disrupter of great concern. Analytical methods and removal processes applied to water purification. A review. **Environmental progress**, v. 27, n. 3, p. 383-396, 2008.

COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS (COM). 2019. **Acompanhamento da aplicação das diretivas da EU**. Disponível em: <https://ec.europa.eu/info/law/law-making-process/applying-eu-law/monitoring-implementation-eu-directives_pt>. Acesso em 26 de março, 2021.

COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS (COM). **Estratégia comunitária em matéria de desreguladores endócrinos – substâncias suspeitas de interferir com os sistemas hormonais de seres humanos e dos animais**. Bruxelas, 14 de junho de 2001. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX:51999DC0706&from=FR>>. Acesso em 15 de junho, 2021.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Cetesb obtém credenciamento no CNPq para importação de equipamentos**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/blog/2017/10/20/cetesb-obtem-credenciamento-no-cnpq-para-importacao-de-equipamentos/>>. Acesso em 10 de janeiro de 2021.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Licenciamento Ambiental**. Disponível em: <<http://licenciamentoambiental.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em 10 de janeiro, 2021.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Série Relatórios**. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>>. Acesso em 13 de junho, 2021.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO (SABESP). 2021. **Tratamento de água**. Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=47>>. Acesso em 18 de maio, 2021.

CONG, Vo Huu; IWAYA, Sota; SAKAKIBARA, Yutaka. Removal of estrogens by electrochemical oxidation process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 6, p. 1355-1360, 2014.

COORDENAÇÃO DE APERFEIÇOAMENTO DE PESSOAL DE NÍVEL SUPERIOR (CAPES). Página inicial. Disponível em: <<https://www-periodicos-capes.gov.br.ez1.periodicos.capes.gov.br/>> Acesso em 12 de dezembro de 2020.

CUNHA, Danieli Lima da et al. Regulation of the synthetic estrogen 17 α -ethinylestradiol in water bodies in Europe, the United States, and Brazil. **Cadernos de saude publica**, v. 32, p. e00056715, 2016.

DA COSTA FONSECA, Meliza Jennifer et al. Ethinylestradiol removal of membrane bioreactor effluent by reverse osmosis and UV/H₂O₂: A technical and economic assessment. **Journal of Environmental Management**, v. 282, p. 111948, 2021.

DE JESUS MENK, Josilene et al. Biosorption of pharmaceutical products by mushroom stem waste. **Chemosphere**, v. 237, p. 124515, 2019.

DE JESUS MENK, Josilene et al. Biosorption of pharmaceutical products by mushroom stem waste. **Chemosphere**, v. 237, p. 124515, 2019.

DE OLIVEIRA, Marizilda Escudeiro et al. Photoelectrocatalytic degradation of 17 α -ethinylestradiol and estrone under UV and visible light using nanotubular oxide arrays grown on Ti-0.5 wt% W. **Environmental Research**, v. 191, p. 110044, 2020.

DEBS, Karina Bugar et al. Biosorption of 17 α -ethinylestradiol by yeast biomass from ethanol industry in the presence of estrone. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 28, p. 28419-28428, 2019.

DIAS, Rita et al. Study of the potential of water treatment sludges in the removal of emerging pollutants. **Molecules**, v. 26, n. 4, p. 1010, 2021.

DÍAZ, Naysa et al. EFFECT OF CHEMICAL AND PHYSICAL VARIABLES IN THE PHOTO-ELECTROCHEMICAL REMOVAL OF ESTRIOL (E3) AND 17 α -ETHINYLESTRADIOL (EE2) IN AQUEOUS SOLUTION. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 63, n. 4, p. 4250-4256, 2018.

DÍAZ, Naysa et al. EFFECT OF CHEMICAL AND PHYSICAL VARIABLES IN THE PHOTO-ELECTROCHEMICAL REMOVAL OF ESTRIOL (E3) AND 17 α -ETHINYLESTRADIOL (EE2) IN AQUEOUS SOLUTION. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 63, n. 4, p. 4250-4256, 2018.

ENGELHARDT, Tony B. et al. Development of A Novel High Throughput Photo-catalyst Screening Procedure: UV-A Degradation of 17 α -Ethinylestradiol with Doped TiO₂-Based Photo-catalysts. **Materials**, v. 13, n. 6, p. 1365, 2020.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA, **The Environmental Protection Agency (EPA)**. Clean Water Act (CWA) of 1948. Disponível em: <<https://www.epa.gov/laws-regulations/summary-clean-water-act>>. Acesso em 17 de abril, 2021.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA, **The Environmental Protection Agency (EPA)**. Safe Drinking Water Act (SDWA) of 1974. Disponível em: <<https://www.epa.gov/dwstandardsregulations/background-drinking-water-standards-safe-drinking-water-act-sdwa>>. Acesso em 17 de abril, 2021.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA, The Environmental Protection Agency (EPA). Unregulated Contaminant Monitoring Rule (UCMR). 2016a. Disponível em: <<https://www.epa.gov/dwucmr/unregulated-contaminant-monitoring-rule-ucmr-meetings-and-materials>>. Acesso em 17 de abril, 2021.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA, **The Environmental Protection Agency (EPA)**. Unregulated Contaminant Monitoring Rule (UCMR 3 – List 2). 2015. Disponível em: <<https://www.epa.gov/dwucmr/third-unregulated-contaminant-monitoring-rule#screening>>. Acesso em 17 de abril, 2021.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA, **The Environmental Protection Agency (EPA)**. Contaminant Candidate List (CCL). 2016b. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ccl/basic-information-ccl-and-regulatory-determination>>. Acesso em 17 de abril, 2021.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA, **The Environmental Protection Agency (EPA)**. Combined Sewer Overflow (CSO) Control Policy. 1994. Disponível em: <<https://www.epa.gov/npdes/npdes-cso-control-policy>>. Acesso em 17 de abril, 2021.

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA, **The Environmental Protection Agency (EPA)**. Nutrient criteria Technical Guidance Manual Wetlands, junho de 2008. EPA 822-B-08-001. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-10/documents/nutrient-criteria-manual-wetlands.pdf>>. Acesso em 18 de abril, 2021.

ESTEBAN, S. et al. Analysis and occurrence of endocrine-disrupting compounds and estrogenic activity in the surface waters of Central Spain. **Science of the Total Environment**, v. 466, p. 939-951, 2014.

FANG, Ting Yien et al. Analytical techniques for steroid estrogens in water samples- A review. **Chemosphere**, v. 165, p. 358-368, 2016.

FERGUSON, P. Lee et al. Determination of steroid estrogens in wastewater by immunoaffinity extraction coupled with HPLC– electrospray-MS. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 16, p. 3890-3895, 2001.

FREDJ, S. Ben et al. Removal of estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), and 17 α -ethinylestradiol (EE2) from wastewater by liquid–liquid extraction. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 417-426, 2015.

GAGNÉ, F.; BLAISE, C.; ANDRÉ, C. Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 64, n. 3, p. 329-336, 2006.

GARCIA, Luane Ferreira et al. **Remediação bio-eletróquímica do hormônio sexual sintético 17- α -etinilestradiol**. Orientador: Eric de Souza Gil. 70 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas. Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.

GENTILI, A. et al. Analysis of free estrogens and their conjugates in sewage and river waters by solid-phase extraction then liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry. **Chromatographia**, v. 56, n. 1, p. 25-32, 2002.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química nova**, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

GODOY, Arlida Schmidt. Introdução à pesquisa qualitativa e suas possibilidades. **Revista de administração de empresas**, v. 35, n. 2, p. 57-63, 1995.

GOGOI, Anindita et al. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: a review. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, p. 169-180, 2018.

GONZÁLEZ, Alba; CLAVIJO, Sabrina; CERDÀ, Víctor. Estrogens determination exploiting a SIA-LOV system prior in-port derivatization-large volume injection-programmable temperature vaporization-gas chromatography. **Talanta**, v. 194, p. 852-858, 2019.

HE, Huan et al. Photoelectrocatalytic simultaneous removal of 17 α -ethinylestradiol and *E. coli* using the anode of Ag and SnO₂-Sb 3D-loaded TiO₂ nanotube arrays. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, p. 122805, 2020.

HEMMETT, R. Emerging Contaminants: Identification, Concerns, Actions. Science Advisor. USEPA Region 2. Presented at: **NJ Water Monitoring Council Meeting**, 2008.

HUANG, Yang et al. Sorption-desorption behavior of sulfamethoxazole, carbamazepine, bisphenol A and 17 α -ethinylestradiol in sewage sludge. **Journal of hazardous materials**, v. 368, p. 739-745, 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Pesquisa nacional de saneamento básico: 2008**. Coordenação de População e Indicadores Sociais. 218p. Rio de Janeiro. 2010. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/multidominio/meio-ambiente/9073-pesquisa-nacional-de-saneamento-basico.html?=&t=publicacoes>. Acesso em 24 de março, 2021.

ISOBE, Tomohiko et al. Determination of estrogens and their conjugates in water using solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of chromatography A**, v. 984, n. 2, p. 195-202, 2003.

JEANNOT, Roger et al. Determination of endocrine-disrupting compounds in environmental samples using gas and liquid chromatography with mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 974, n. 1-2, p. 143-159, 2002.

- JÜRGENS, M. D. et al. The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in English rivers. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 480-488, 2002.
- KAWAGUCHI, Migaku et al. Stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry in the multi-shot mode for determination of estrogens in river water samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1049, n. 1-2, p. 1-8, 2004.
- KOH, Y. K. K. et al. Determination of steroid estrogens in wastewater by high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1173, n. 1-2, p. 81-87, 2007.
- KUSTER, Marina et al. Analysis of phytoestrogens, progestogens and estrogens in environmental waters from Rio de Janeiro (Brazil). **Environment international**, v. 35, n. 7, p. 997-1003, 2009.
- LABADIE, Pierre; BUDZINSKI, Helene. Development of an analytical procedure for determination of selected estrogens and progestagens in water samples. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 381, n. 6, p. 1199-1205, 2005.
- LAGANÀ, Aldo et al. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. **Analytica chimica acta**, v. 501, n. 1, p. 79-88, 2004.
- LIMA, Karla VL et al. Application of a stable Ag/TiO₂ film in the simultaneous photodegradation of hormones. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 95, n. 10, p. 2656-2663, 2020.
- LOCATELLI, Marcello et al. Analytical methods for the endocrine disruptor compounds determination in environmental water samples. **Journal of chromatography A**, v. 1434, p. 1-18, 2016.
- LOUROS, Vitória L. et al. Impact of UASB reactors operation mode on the removal of estrone and 17 α -ethinylestradiol from wastewaters. **Science of The Total Environment**, v. 764, p. 144291, 2021.
- MAENG, K.S. et al. Dissolved organic matter characteristics and removal of trace organic contaminants in a multi-soil-layering system, v.9, n.1-8, 2021.
- MANICKUM, T.; JOHN, W. Occurrence, fate and environmental risk assessment of endocrine disrupting compounds at the wastewater treatment works in Pietermaritzburg (South Africa). **Science of the Total Environment**, v. 468, p. 584-597, 2014.
- MARTY, J. L. Contaminantes Emergentes - Desafios e Perspectivas. 51^o Congresso Brasileiro de Química. **Revista Química Industrial**, 2011.
- MATAMOROS, Víctor; BAYONA, Josep M. Behavior of emerging pollutants in constructed wetlands. In: **Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste**. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 199-217, 2017.
- MENON, N. Gayathri et al. Efficacy and reusability of mixed-phase TiO₂–ZnO nanocomposites for the removal of estrogenic effects of 17 β -Estradiol and 17 α -Ethinylestradiol from water. **Journal of Environmental Management**, v. 288, p. 112340, 2021.

MFM SAMPAIO, Naiara et al. Evaluation of Polyvinyl Alcohol/Pectin-Based Hydrogel Disks as Extraction Phase for Determination of Steroidal Hormones in Aqueous Samples by GC-MS/MS. **Molecules**, v. 24, n. 1, p. 40, 2019.

MIEGE, Cecile et al. Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions—conception of a database and first results. **Water Science and Technology**, v. 57, n. 1, p. 49-56, 2008.

MNGUNI, S. B. et al. Determination of oestrogen hormones in raw and treated water samples by reverse phase ultra-fast liquid chromatography mass spectrometry—a case study in Johannesburg South, South Africa. **Water SA**, v. 44, n. 1, p. 111-117, 2018.

MONTAGNER, Cassiana C.; JARDIM, Wilson F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1452-1462, 2011.

MOREIRA, J. C.; GONÇALVES, E. S. Contaminantes Emergentes - Desafios e Perspectivas. 51º Congresso Brasileiro de Química. **Revista Química Industrial**, 2011.

NEVES, José Luis. Pesquisa qualitativa: características, usos e possibilidades. **Caderno de pesquisas em administração, São Paulo**, v. 1, n. 3, p. 1-5, 1996.

NOGUERA-OVIEDO, Katia; AGA, Diana S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 316, p. 242-251, 2016.

ONU – Organização das Nações Unidas. **Plataforma Agenda 2030**. Disponível em <<http://www.agenda2030.com.br/>> Acesso em: 04 de janeiro, 2021.

PACÁKOVÁ, Vera et al. Analysis for estrogens as environmental pollutants—A review. **Journal of separation science**, v. 32, n. 5-6, p. 867-882, 2009.

PAILLER, J.-Y. et al. Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 16, p. 4736-4743, 2009.

PALANIAPPAN, Meena et al. **Clearing the waters: a focus on water quality solutions**. 2010.

PAN, Bo et al. Adsorption and hysteresis of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol on carbon nanomaterials. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 15, p. 5480-5485, 2008.

PAN, Zhong et al. Photocatalytic degradation of 17 α -ethinylestradiol (EE2) in the presence of TiO₂-doped zeolite. **Journal of hazardous materials**, v. 279, p. 17-25, 2014.

PARANÁ. **Assembleia Legislativa do Estado do Paraná**. Lei Nº 12.726, de 26 de novembro de 1999. Institui a Política Estadual de Recursos Hídricos e adota outras providências. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=241036>>. Acesso em 15 de junho, 2021.

PEREIRA, Renata Oliveira et al. Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products. **Chemosphere**, v. 82, n. 6, p. 789-799, 2011.

PETRIE, Bruce et al. Fate of drugs during wastewater treatment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 49, p. 145-159, 2013.

PETROVIĆ, Mira; GONZALEZ, Susana; BARCELÓ, Damià. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 685-696, 2003.

PROKIĆ, Danijela et al. Removal of Estrone, 17 β -Estradiol, and 17 α -Ethinylestradiol from Water by Adsorption onto Chemically Modified Activated Carbon Cloths. **Fibers and Polymers**, v. 21, n. 10, p. 2263-2274, 2020.

QUEIROZ, Fernanda Barbosa. **Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de fármacos e perturbadores endócrinos em amostras de esgoto utilizando extração em fase sólida e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas**. Orientador: Robson José de Cássia Franco Afonso. 2011. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto-MG, 2011.

RACZ, LeeAnn; MULLER, James G.; GOEL, Ramesh K. Fate of selected estrogens in two laboratory scale sequencing batch reactors fed with different organic carbon sources under varying solids retention times. **Bioresource Technology**, v. 110, p. 35-42, 2012.

REIS FILHO, Ricardo Wagner; ARAÚJO, Juliana Coutinho de; VIEIRA, Eny Maria. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 817-822, 2006.

REIS FILHO, Ricardo Wagner; ARAÚJO, Juliana Coutinho de; VIEIRA, Eny Maria. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 817-822, 2006.

REIS FILHO, Ricardo Wagner; ARAÚJO, Juliana Coutinho de; VIEIRA, Eny Maria. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 817-822, 2006.

RIBEIRO, V.G.V.; MORAES, M.L.L.2019. Contribuição para implementação de programas de monitoramento de desreguladores endócrinos em águas: Avaliação crítica dos métodos e remoção para o hormônio 17 – alfa-etinilestradiol (EE2). Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Análise Ambiental Integrada. UNIFESP. Campus DIADEMA-SP.

RIVERA-UTRILLA, José et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268-1287, 2013.

SAMPAIO, Naiara M. F. M., et al. Evaluation of Polyvinyl Alcohol/Pectin-Based Hydrogel Disks as Extraction Phase for Determination of Steroidal Hormones in Aqueous Samples by GC-MS/MS. **Molecules**, v. 24, n. 1, p. 40, 2019.

SANTOS, Lúcia HMLM et al. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of hazardous materials**, v. 175, n. 1-3, p. 45-95, 2010.

SÃO PAULO. **Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo**. Decreto Nº 8.468, de 08 de setembro de 1976. Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. São Paulo. Disponível em:

<<https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/1976/decreto-8468-08.09.1976.html>>. Acesso em 08 de junho, 2021.

SÃO PAULO. **Secretaria de Estado do Meio Ambiente**. Resolução SMA Nº 100, de 17 de outubro de 2013. Regulamenta as exigências para os resultados analíticos, incluindo-se a amostragem, objeto de apreciação pelos órgãos integrantes do Sistema Estadual de Administração da Qualidade Ambiental, Proteção, Controle e Desenvolvimento do Meio Ambiente e Uso Adequado dos Recursos Naturais – SEAQUA. Disponível em:

<<https://www.infraestruturameioambiente.sp.gov.br/legislacao/2013/10/resolucao-sma-100-2013-2/#:~:text=Regulamenta%20as%20exig%C3%Aancias%20para%20os,Adequado%20dos%20Recursos%20Naturais%20%E2%80%93%20SEAQUA.>> Acesso em 15 de junho, 2021.

SAUVÉ, Sébastien; DESROSIERS, Mélanie. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 1, p. 1-7, 2014.

SCHUMMER, Claude et al. Comparison of MTBSTFA and BSTFA in derivatization reactions of polar compounds prior to GC/MS analysis. **Talanta**, v. 77, n. 4, p. 1473-1482, 2009.

SHI, J. H. et al. Isolation and characterization of the ethynylestradiol-biodegrading microorganism *Fusarium proliferatum* strain HNS-1. **Water Science and Technology**, v. 45, n. 12, p. 175-179, 2002.

SHI, Jianghong et al. Estrogenic activity removal of ethynylestradiol by nitrifying activated sludge and microorganisms involved in its degradation. **Environmental sciences: an international journal of environmental physiology and toxicology**, v. 14, n. 2, p. 55-66, 2007.

SI, Xiurong; HU, Zunfang; HUANG, Shiyuan. Combined process of ozone oxidation and ultrafiltration as an effective treatment technology for the removal of endocrine-disrupting chemicals. **Applied Sciences**, v. 8, n. 8, p. 1240, 2018.

SILVA, E. W. A. M. 2014. Norma e lei. Disponível em: <https://www.google.com.br/amp/s/jus.com.br/amp/artigos/33384/1>. Acessado em: 20.03.2021.

SILVA, Lidiane Rodrigues Campêlo da et al. Pesquisa documental: alternativa investigativa na formação docente. In: **Congresso Nacional de Educação**. 2009. p. 4554-4566.

SIMÕES, Claudia Patricia Pereira. Avaliação operacional e remoção de bisfenol-A no tratamento de água por diferentes tipos de membranas: avaliação em escala piloto. 2016. xix, 183 f., il. **Dissertação** (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos). Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

SODRÉ, Fernando F. et al. Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 92-98, 2010.

SUÁREZ, Sonia et al. How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters?. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 7, n. 2, p. 125-138, 2008.

SUN, Kay et al. Trametes versicolor laccase-assisted oxidative coupling of estrogens: Conversion kinetics, linking mechanisms, and practical applications in SUN, Qi et al. Removal characteristics of steroid estrogen in the mixed system through an ozone-based advanced oxidation process. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 9, p. 1-14, 2019.

SUN, Qi; ZHU, G; WANG, C. Removal Characteristics of Steroid Estrogen in the Mixed System through an Ozone-Based Advanced Oxidation Process, v.230, n.1-14, 2019.

TAHAR, Alexandre; TIEDEKEN, Erin Jo; ROWAN, Neil J. Occurrence and geodatabase mapping of three contaminants of emerging concern in receiving water and at effluent from waste water treatment plants—A first overview of the situation in the Republic of Ireland. **Science of the total environment**, v. 616, p. 187-197, 2018.

TEIXEIRA, C. P. DE A. B.; JARDIM, W. DE F. **Processos Oxidativos Avançados - Conceitos teóricos**. Caderno Temático – Campinas, São Paulo. Universidade Estadual de Campinas, v. 3, n.1, p.1-83, 2004.

TIEDEKEN, Erin Jo et al. Monitoring, sources, receptors, and control measures for three European Union watch list substances of emerging concern in receiving waters—a 20 year systematic review. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1140-1163, 2017.

TOMŠÍKOVÁ, Helena et al. High-sensitivity analysis of female-steroid hormones in environmental samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 34, p. 35-58, 2012.

TRAN, Thi Nhung; KIM, Do-Gun; KO, Seok-Oh. Efficient removal of 17 α -ethinylestradiol from secondary wastewater treatment effluent by a biofilm process incorporating biogenic manganese oxide and *Pseudomonas putida* strain MnB1. **Journal of Hazardous Materials**, v. 398, p. 122810, 2020.

UNIÃO EUROPÉIA. **Parlamento Europeu**. DIRECTIVA 2001/2455/CE, de 20 de Novembro de 2001. Estabelece a lista das substâncias prioritárias no domínio da política da água e altera a Directiva 2000/60/CE. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/pt/TXT/?uri=CELEX:32001D2455>>. Acesso em 15 de junho de 2021.

UNIÃO EUROPÉIA. **Parlamento Europeu**. DIRECTIVA 2008/105/CE, de 16 de Dezembro de 2008. Estabelece as normas de qualidade ambiental no domínio da política da água, que altera e subsequentemente revoga as Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE e 86/280/CEE do Conselho, e que altera a Directiva 2000/60/CE. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/summary/PT/I28180>>. Acesso em 15 de junho de 2021.

UNIÃO EUROPÉIA. **Parlamento Europeu**. DIRECTIVA 2015/495, de 20 de março de 2015. Estabelece uma lista de vigilância das substâncias para monitorização a nível da União no domínio da política da água, limite estradiol. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX%3A32015D0495>>. Acesso em 13 de junho de 2021.

UNIÃO EUROPÉIA. **Parlamento Europeu**. DIRECTIVA 2000/60/CE, de 23 de Outubro de 2000. Estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água. Disponível em:

<https://apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=7&sub2ref=818&sub3ref=1246#:~:t_ext=A%20Diretiva%20Quadro%20da%20C3%81gua,%20C3%A1guas%20de%20transi%20C3%A7%20C3%A3o%20das%20C3%A1guas>. Acesso em 13 de junho de 2021.

UNIÃO EUROPÉIA. **Parlamento Europeu**. DIRECTIVA 2013/39/UE, de 12 de agosto de 2013. Altera as Diretivas 2000/60/CE e 2008/105/CE no que respeita às substâncias prioritárias no domínio da política da água. Disponível em:

<https://apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=7&sub2ref=818&sub3ref=1246#:~:t_ext=Face%20C3%A0%20evolu%20C3%A7%20C3%A3o%20do%20conhecimento,correspondentes%20Normas%20de%20Qualidade%20Ambiental%20>. Acesso em: 13 de junho de 2021.

UNIÃO EUROPÉIA. **Parlamento Europeu**. DIRECTIVA 2016/902, de 30 de maio de 2016. Estabelece conclusões sobre as melhores técnicas disponíveis (MTD) para sistemas de gestão/tratamento comuns de águas residuais e efluentes gasosos no setor químico. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dec_impl/2016/902/oj?locale=pt>. Acesso em 13 de junho de 2021.

UNITED NATIONS CONFERENCE ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT (UNCED). **Declaração do Rio sobre o Ambiente e o Desenvolvimento**.

Conferência das Nações Unidas sobre o Ambiente e o Desenvolvimento, 1992.

Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/proclima/wp-content/uploads/sites/36/2013/12/declaracao_rio_ma.pdf>. Acesso em 12 de junho de 2021.

VADER, J. S. et al. Degradation of ethinyl estradiol by nitrifying activated sludge. **Chemosphere**, v. 41, n. 8, p. 1239-1243, 2000.

VANDERMARKEN, Tara et al. Endocrine activity in an urban river system and the biodegradation of estrogen-like endocrine disrupting chemicals through a bio-analytical approach using DRE-and ERE-CALUX bioassays. **Chemosphere**, v. 201, p. 540-549, 2018.

VERLICCHI, Paola; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, Elena. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—a review. **Science of the total environment**, v. 429, p. 123-155, 2012.

VIALI, Amanda de Mello. Avaliação da eficiência de remoção de hormônios em estação de tratamentos de efluentes. **Monografia**. Faculdade de Engenharia da UFJF, Juiz de Fora, 2014.

VILLA, Katherine et al. Core-shell microspheres for the ultrafast degradation of estrogen hormone at neutral pH. **RSC advances**, v. 8, n. 11, p. 5840-5847, 2018.

VULLIET, Emmanuelle et al. Multi-residue analysis of steroids at sub-ng/L levels in surface and ground-waters using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1210, n. 1, p. 84-91, 2008.

WANG, Song et al. Steroidal and phenolic endocrine disrupting chemicals (EDCs) in surface water of Bahe River, China: Distribution, bioaccumulation, risk assessment

and estrogenic effect on *Hemiculter leucisculus*. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 103-114, 2018.

WANG, Y. et al. Identification and genome analysis of a novel 17 β -estradiol degradation bacterium, *Lysinibacillus sphaericus* DH-B01. **3 Biotech**, v. 10, n. 4, p. 1-11, 2020.

water purification. **Science of The Total Environment**, v. 782, n. 1-11, p. 146917, 2021.

WEBER, Stefanie et al. Degradation of estradiol and ethinyl estradiol by activated sludge and by a defined mixed culture. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 67, n. 1, p. 106-112, 2005.

WESTERHOFF, Paul et al. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. **Environmental science & technology**, v. 39, n. 17, p. 6649-6663, 2005.

XAVIER, Luiz Gustavo; LEMOS, Cláudio. Projeto determina que seja estabelecido limite de concentração de estrogênio em redes de água e esgoto. **Câmara dos deputados**, Brasília – DF, 14 de janeiro, 2021. Disponível em: <https://www.camara.leg.br/noticias/720295-projeto-determina-que-seja-estabelecido-limite-de-concentracao-de-estrogenio-em-redes-de-agua-e-esgoto/>. Acesso em 10 de junho, 2021.

XIAO, Xiao-Yao; MCCALLEY, David V.; MCEVOY, James. Analysis of estrogens in river water and effluents using solid-phase extraction and gas chromatography–negative chemical ionisation mass spectrometry of the pentafluorobenzoyl derivatives. **Journal of Chromatography A**, v. 923, n. 1-2, p. 195-204, 2001.

YOSHIMOTO, Takeshi et al. Degradation of estrogens by *Rhodococcus zopfii* and *Rhodococcus equi* isolates from activated sludge in wastewater treatment plants. **Applied and environmental microbiology**, v. 70, n. 9, p. 5283-5289, 2004.

ZHANG, Sifeng et al. Preparation of Nano-Copper Sulfide and Its Adsorption Properties for 17 α -Ethinyl Estradiol. **Nanoscale research letters**, v. 15, n. 1, p. 1-13, 2020.

ZHAO, Jian-Liang et al. Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in South China by gas chromatography–negative chemical ionization–mass spectrometry. **Science of the total environment**, v. 407, n. 2, p. 962-974, 2009.

ZUEHLKE, Sebastian; DUENNBIEBER, Uwe; HEBERER, Thomas. Determination of estrogenic steroids in surface water and wastewater by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of separation science**, v. 28, n. 1, p. 52-58, 2005.

APÊNDICE A – Resumo das publicações sobre técnicas e métodos analíticos usados para estrogênios nos últimos seis anos (2016-2021).

TA	COMP.	PREP. AMOSTRA	DET.	MATRIZ	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	REF.
HPLC	E1,E2, EE2, E3	Filtração/ SPE	MS	Efluente	-	E1: 0,23 E2: 0,60 EE2: -	Locatelli et al. (2016); Ferguson et al. (2001).
HPLC/ LC-MS	E1,E2, EE2, E3	Filtração/ SPE	MS	Água Superficial	E1: 0,1 EE2: 0,2 E3: 1,5	-	Locatelli et al.(2016); Isobe et al.(2003).
GC-ESI-MS	E1,E2, EE2, E3	Filtração, SPE, Derivatização (MSTFA)	MS	Água Superficial/ Efluente	E1, E2, EE2: 0,3-8,0 E3: 0,8-8,0	-	Locatelli et al.(2016); Labadie e Budzinski (2005).
GC-ESI-MS-MS	E1,E2, EE2, E3	Filtração, SPE, Derivatização (BSTFA)	MS/ MS	Efluente	-	E1: 2-10 E2: 2- 3 EE2: 5-20 E3: 10-12	Locatelli et al. (2016); Jeannot et al.(2002).
GC-quadrupole-MS	E1,E2, EE2, E3	Filtração/SPE Discos de extração Derivatização (PFBO)	MS	Água Subterrânea / Efluente	E1: 0,2 E2: 0,03 EE2: 0,05 E3: 0,06	-	Locatelli et al. (2016); Xiao et al.(2001).
LC-MS/MS	E1,E2, EE2, E3	SPE/ C4	MS/ MS	Água de Abastecimento/Água Superficial/ Efluente	0,3	E1: 0,008-0,2 E2: 0,02-0,6 EE2: 0,03-0,9 E3: 0,02-0,6	Clouzot et al.(2008); Baronti et al.(2000).
GC-MS/MS	E1, E2, EE2	SPE/ SDB-XC	MS/ MS	Efluente/ Água Superficial	E1: 0,2-1,0 E2: 0,3-2,4 EE2: 0,1-1,8	-	Clouzot et al.(2008); Belfroid et al.(1999).
GC-MS	EE2	SPE/ Oasis HLB	MS	Água de Abastecimento/Efluente	0,6–4,1	-	Clouzot et al.(2008); Labadie e Budzinski, (2005).
TD/GC/ MS	EE2	SPE/ SBSE	MS	Água Superficial	1	5	Clouzot et al.(2008); Kawaguchi et al.(2004).
TA	COMP.	PREP. AMOSTRA	DET.	MATRIZ	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	REF.
LC-MS	E1,E2, EE2, E3	SPE	MS	Água Superficial	-	-0,04–2,0	Tiedeken et al.(2017); Tomšíková et al.(2012); Kuster et al.(2009).
LC-MS	E1,E2, EE2, E3	SPE	MS	Água Superficial	E1: 1,15 E2: 2,27 EE2: 7,55 E3: 1,13	-	Kuster et al.(2009).
LC-MS	E1, E2, EE2	SPE	MS	Efluente/ Água Superficial	0,3-2,0	-	Tiedeken et al.(2017); Tomšíková et al.(2012); Paillet et al.(2009).
LC-MS	E1,E2, EE2, E3	SPE	MS	Efluente	0,6–1,8	E1: 2 E2: 8 EE2: 6 E3: 15	Tiedeken et al.(2017); Tomšíková et al.(2012); Schlusener e Bester (2005).
LC-MS	E1,E2,	SPE	MS	Efluente/	0,02–15	-	Tiedeken et

	EE2, E3			Água Superficial			al.(2017);
LC-MS	E1,E2, EE2, E3	SPE	MS	Efluente/ Água Superficial	E1: 27 E2: 2 EE2: 20	-	Gentili et al.(2002).
LC-MS	E1,E2, EE2, E3	Filtração/ SPE	MS	Água Superficial	2,3–10,6	10,6-35,0	Tiedeken et al.(2017); Briciu et al.(2009); Benijts et al.(2002).
HPLC-MS	E1,E2, EE2, E3	Evaporação/ SPE	MS	Água de Abastecimento/Superficial	E1: 0,1-0,1 E2: 0,2-0,2 EE2: 0,2-0,2 E3: 0,2-0,2	-	Tiedeken et al.(2017); Briciu et al.(2009); Koh et al.(2007).
LC-MS/MS	E2, EE2	SPE	MS/MS	Efluente	0,3-2,0	E2: 2 EE2: 6	Tiedeken et al.(2017); Santos et al.(2010); Pailler et al.(2009).
LC-MS/MS	E1, E2, EE2	SPE	MS/MS	Efluente	2,0	E1: 1,0 E2: 2,0 EE2: 2,0	Tiedeken et al.(2017); Santos et al.(2010); Zuehlke et al.(2005).
LC-MS/MS	E1, E2, EE2	SPE	MS/MS	Efluente	0,4	E1: 0,2 E2: 0,4 EE2: 0,4	Tiedeken et al.(2017); Santos et al.(2010); Zuehlke et al.(2005).
LC-MS/MS	E1, E2, EE2	SPE	MS/MS	Água Superficial	0,2	E1: 0,1 E2: 0,2 EE2: 0,2	Tiedeken et al.(2017); Santos et al.(2010); Zuehlke et al.(2005).
LC-MS/MS	E1,E2, EE2, E3	SPE	MS/MS	Efluente/ Água Superficial	E1: 1,2 E2: 1,9 EE2: 1,6 E3: 7,0	-	Tiedeken et al.(2017); Santos et al.(2010); Laganà et al.(2004).
TA	COMP.	PREP. AMOSTRA	DET.	MATRIZ	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	REF.
LC-MS/MS	E1,E2, EE2, E3	SPE	MS/MS	Efluente/ Água Superficial	E1: 0,8 E2: 0,8 EE2: 1,1 E3: 0,5	-	Tiedeken et al.(2017); Santos et al.(2010); Laganà et al.(2004).
LC-MS/MS	E1,E2, EE2, E3	SPE	MS/MS	Água Superficial	E1: 0,1 E2: 0,2 EE2: 0,4 E3: 0,3	-	Tiedeken et al.(2017); Santos et al.(2010); Laganà et al.(2004).
LC-MS/MS	EE2	SPE	MS/MS	Água Subterrânea	E1: 0,02 E2: 0,01 EE2: 0,20 E3: 0,03	-	Tiedeken et al.(2017); Santos et al.(2010); Vulliet et al.(2008).
GC-MS	E1, E2, EE	SPE	MS	Água Superficial	E1: 0,100-0,680 E2: 0,100-1,12 EE2: 0,463-1,12	E1: 0,290-2,27 E2: 1,00-3,67 EE2: 0,724-3,74	Cesen e Heath, (2017).

HPLC	E1, E2 e EE2	SPE	UV/DAD FLD	Água Superficial	E1: 16 E2: 45 EE2: 17	E1: 55 E2: 152 EE2: 56	Montagner e Jardim (2011)
HPLC	E1, E2, EE2, E3	hidróxido de amônio e metanol	MS	Água Superficial	E1: 0,1 E2: 0,2 EE2: 1,0 E3: 0,2	E1: 0,3 E2: 0,6 EE2: 3,1 E3: 0,6	Sodré et al. (2010a)
GC-MS	E1, E2 e EE2	SPE	MS	Água de abastecimento/ Consumo	E1: 17 E2: 8 EE2: -	E1: - E2: - EE2: -	Sodré et al. (2010b)
GC-MS	EE1, E2 e EE2	SPE	MS	Efluente	0,1-1,5	-	Wang et al (2018) Zhao et al (2009)
GC-MS	EE1, E2, E3, EE2	Hidrogel-SPE	MS/MS	Água Superficial	0,15 - 0,30	E1- 0,5 E2- 0,5 E3- 1,0 EE2- 1,0	Sampaio (2018)
RP - UFLC	EE1, E2, E3, EE2	SPE	MMS	Água Superficial	0,07 - 0,10	0,24 - 0,32	Mnguni (2018)
GC-MS	EE2	Fracionamento LC	MMS	Água Superficial	0,1 - 4,3	-	Mnguni (2018) Belfroid et al., 1999)
GC-MS	EE2	Derivatização	MS	Água Superficial	0,0 - 2,7	-	Mnguni (2018) Ahmed et al., 2016
GC-MS	EE1, E2, E3, EE2	RDSE	MS	Água superficial/ Efluente	E1:0,04 E2: 0,04 E3: 0,07 EE2: 0,07	E1:0,11 E2: 0,11 E3:0,21 EE2: 0,21	Arismendi et al (2019)
TA	COMP.	PREP. AMOSTRA	DET.	MATRIZ	LOD (ng/L)	LOQ (ng/L)	REF.
GC-MS	EE1, E2, E3, EE2	µSPE Derivatização LVI -PTV	MMS	Água Superficial	E1:0,2 E2: 0,24 E3: 0,1 EE2: 0,62	-	González et al (2019)
HPLC	EE2	SPE	UV	-	0,6	0,8	Campos et al (2019)
HPLC	EE2	SPE	VWD	Efluente	-	-	Huang et al (2019)
HPLC	EE1, E2 e EE2	SPE	UV	-	-	-	Sun et al (2019)
HPLC	EE2, EE2	SPE	FLU	Efluente	E2:0,22 EE2:0,86	E2:0,75 EE2:0,78	Chaves et al (2020)
GC-MS	EE2, EE2, E3	SPE	MS	Efluente Sintético	E2: 5 EE2: 10 E3: 10	-	Asif et al (2020)
GC-MS	EE1, E2, E3, EE2	SPE	MS	-	EE2:0,56	EE2:1,09	Engelhardt et al (2020)
HPLC	EE2	SPE	UV	Efluente	-	-	Fonseca et al (2021)

GC	EE1, E2 e EE2	SPE	MS	Efluente	-	-	Maeng et al (2021)
HPLC	E2, EE2	SPE	MS/MS	Efluente	-	50	Dias et al (2021)

Legenda: TA (Técnicas Analíticas). COMP. (Compostos). PREP. AMOSTRA (Preparação da Amostra). DET. (Detecção). (-): Não Detectado, Não Informado ou Não Relatado. UV/DAD (ultravioleta com arranjo de diodos. FLD (fluorescência).

APÊNDICE B – Resumo das publicações sobre processos de remoção para estrogênios nos últimos seis anos (2016-2021).

PR	COMP.	TA	MATRIZ	TER. (%)	REF.
Sorção/Biodegradação/ Biorreator (MBBR)	E1, E2, EE2	GC/MS	Efluente	Adsorção: E1: 0,9-3,2 E2: 0-1,3 EE2: 0,7-5,7 Biodegradação: 95 MBBR: 95-97	Amin et al.(2017).
Lodo Ativado (Aeróbica: <i>A. xylosoxidans</i> e <i>Ralstonia pRcketii</i>)	E1, EE2	HPLC-DAD/ FLD	Efluente	3h: 100	Aris et al.(2014); Weber et al. (2005).
Lodos Ativado (<i>Rhodococcus zopfii</i> e <i>Rhodococcus equi</i>)	E1, E2, E3, EE2	GC-MS	Efluente	E1: 80–99 E2: 80–99 E3: 80–95 EE2: 70–80	Aris et al.(2014); Yoshimoto et I.(2004)
Fotodegradação, degradação aeróbica e anaeróbica	E2, EE2	HPLC/ MS	Água Superficial (urbano e industrial)	Anaeróbica (28d): 100 Aeróbica (17d): quase 100 Fotólise: 40	Aris et al.(2014); Jürgens et al.(2002)
Lodo ativado (microrganismos nitrificantes - Nitrosomonas)	EE2	HPLC	Efluente	6d: 100	Aris et al.(2014); Vader et al. (2000).
Lodo Ativado (Proliferatum strain HNS-1)	EE2	GC-MS/ HPLC	Água Superficial	15d: 97	Aris et al.(2014); Shi et al. (2002)
Lodo ativado nitrificante (FH3 strain)/ Levedura	EE2	GC-MS	-	20h: 90	Aris et al.(2014); Shi et al. (2007).
Reator em batelada sequencial (SBRs)	E2, EE2	UPLC	Efluente	E2: 99,3 EE2: 95,7	Gogoi et al.(2018); Racz et al. (2012)
Ozonização	E1, E2, EE2, E3	LC-MS-MS/ GC-MS-MS	Água Superficial	98-99	Gogoi et al.(2018); Westerhoff et al. (2005).
Degradação Fotocatalítica	EE2	HPLC-MS/ MS-UV	Efluente	60m: ~90	Pan et al.(2014).
LLE (extração líquido-líquido)	E1, E2, EE2	HPLC/ Fluorescência	Efluente	90	Fredj et al.(2015).
Biodegradação - fase particulada e dissolvida	E2, EE2	DRE ERE-CALUX CALUX/ SPE	Água Superficial/Urbana	AE: < 80	Vandermarken et al.(2018).
Lodo ativado (CAS), lagoa aerada (AL), biorreator de leito móvel (MBBR) e lodo ativado convencional com wetland (CAS + WL).	E1, E2, EE2	GC-MS/ DLLME	Efluente	E1: 88 E2: 98,3 EE2: 82	Amin et al.(2017).
Fotólise UVA	E1, E2, EE2	LC-MS	Efluente	~50	Tahar et al.(2018).
Wetlands	E2, EE2	-	Efluente	E2: 36 EE2: 41	Tiedeken et al.(2017); Matamoros e Bayona (2008).
PR	COMP.	TA	MATRIZ	TER. (%)	REF.
Degradação/Sorção	E1, E2,	-	Efluente	E1: ~80-99	Tiedeken et

	EE2			E2: 30-100 EE2: -18-98	al.(2017); Suárez et al.(2008).
Lodo Ativado	E1, E2, EE2	Cromatografia	Efluente	E1: 100 E2: 100 EE2: 85	Tiedeken et al.(2017); Miège et al.(2008).
CAS / MBR	E2, EE2	-	Efluente	E2: CAS 80 MBR: 99 EE2: CAS 78 MBR: 60	Tiedeken et al.(2017); Verlicchi et al.(2012).
Biofiltração Ozonização Sorção	EE2	GC-MS	Efluente	Biofiltração: 7-82 Ozonização: >50->66 Sorção: >43	Tiedeken et al.(2017); Petrie et al.(2013).
Oxidação Ozonização	E1, E2, EE2	HPLC/ HPLC/ UV	Efluente	Oxidação: EE2: 39-100 Ozonização: E1, E2: 100 EE2: 94-100	Tiedeken et al.(2017); Pereira et al.(2011).
Lodo Ativado	E1, E2, EE2, E3	Luminômetro/ Absorbância	Efluente	81	Tiedeken et al.(2017); Clouzot et al.(2008).
Lodo Ativado	E1, E2, EE2	GC-MS	Efluente	-	Wang et al (2018) Zhao et al (2009)
Biodegradação Microalga Chlorella PY-ZU1	EE2	HPLC-MS	Água Superficial	94%	Cheng et al (2018)
Fotodegradação	E3,EE2	HPLC	-	>90%	Díaz et al (2018)
Folhas de Óxido de Grafeno hibridizados (GO)	E2,EE2	UV-vis/FT-IR	-	EE2-98,46 E2-97,19	Borthakur et al (2018)
Ozônio (O3) e Ultrafiltração	E1, E2, EE2, E3	UPLC-MSMS	Efluente	~100%	Si et al (2018)
Microspheres de FeOOH @ MnO 2 @ MnCO 3	EE2	LC-MSMS	Efluente	2min >90%	Villa et al (2018)
Biossorção	EE2	HPLC	-	30min ~100%	Menk et al (2019)
CW	EE2	HPLC	-	2dias - 90,7 - 100%	Campos et al (2019)
Sorção/Desorção/ Biodegradação lodo Ativado	EE2	HPLC	Efluente	78%	Huang et al (2019)
Ozonização	E1, E2, EE2	HPLC	Laboratório	95,9 - 99,8%	Sun et al (2019)
Fotocatalise Heterogênea com Ag/TiO2	E1, E2, EE2	HPLC	Água Superficial/ Laboratório	>90%	Lima et al (2020)
AOP - UV/H2O2 UV/Cl	E2, EE2	HPLC	Efluente	>90% (UVA/CL)	Chaves et al (2020)
Fotoeletrocatalítica	EE2	LC-MS	-	30,6% - 100%	He et al (2020)

BMOs/ MOB -Pseudomonas putida cepa MnB1	EE2	HPLC	Efluente	Adsorção : 0,96 mg/l 70-93%	Tran et al (2020)
NF-EMBR	E2 ,EE2,E3	GC-MS	Efluente Sintético	70-90%	Asif et al (2020)
Fotocatalise AgI / BiVO4	EE2	HPLC	-	20 min 90-99,4%	Wang et al (2020)
Foto-oxidação K-ZnO / C / GO	E1, E2, EE2, E3	HPLC-UV	-	65,98 -77,72%	Bayode et al (2020)
Fotocatalisador UV-A TiO2	E1, E2, EE2, E3	GC-MS	-	-	Engelhardt et al (2020)
Adsorção - Sulfeto de Nanocobre	EE2	UPLC	-	Adsorção:147,0mg/g 180 min ~ 90%	Zhang et al (2020)
Adsorção - Pano de Carvão Ativado/HNO3 (ACCs)	E1, E2, EE2	LC-MS/MS	Efluente	24h - 72-86%	Prokic et al (2020)
IO de reatores UASB	E1, EE2	HPLC	Água residual Sintetica	>95%	Louros et al (2021)
Biorremediação Fungica - Lacase	E2 ,EE2	LC-MS	Efluente	120 min - 70,9 % - 73%	Sun et al (2021)
Osiose reversa/ UV / H 2 O 2 MBR-AOP/MBR-RO	EE2	HPLC	Efluente	MBR-AOP >99% MBR-RO - 97-99%	Fonseca et al (2021)
Fotocatalise TiO2 UV - radiação visível	E2 ,EE2	GC/MS	Efluente	-	Menon et al (2021)
SMBs zeólita / escória	E1, E2, EE2	GC/MS	Efluente	>80%	Maeng et al (2021)
WTSS com Carvão Ativado	E2 ,EE2	HPLC-MS-MS	Efluente	>90%	Dias et al (2021)

Legenda: PR (Processo de Remoção). COMP. (Compostos). TA (Técnicas Analíticas). TER (Taxa de Eficiência na Remoção). (-): Não Detectado, Não Informado ou Não Relatado. (m) minutos. (h) horas. (d) dias