



UNIVERSIDADE FEDERAL DO SUL DA BAHIA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

RAYANNE LIMA DOS SANTOS SILVA

**OCORRÊNCIA E RISCO ECOLÓGICO DE HORMÔNIOS
ESTROGÊNIOS EM EFLUENTES URBANOS E AMBIENTE
AQUÁTICO RECEPTOR, PORTO SEGURO-BAHIA**

PORTO SEGURO
2025

RAYANNE LIMA DOS SANTOS SILVA

**OCORRÊNCIA E RISCO ECOLÓGICO DE HORMÔNIOS ESTROGÊNIOS EM
EFLUENTES URBANOS E AMBIENTE AQUÁTICO RECEPTOR, PORTO
SEGURO-BAHIA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologias Ambientais da Universidade Federal do Sul da Bahia e do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre em Ciências e Tecnologias Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Allison Gonçalves Silva
Coorientador: Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes

PORTO SEGURO
2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas do IFBA

S586o Silva, Rayanne Lima dos Santos

Ocorrência e risco ecológico de hormônios estrogênicos em efluentes urbanos e ambiente aquático receptor, Porto Seguro - Bahia / Rayanne Lima dos Santos Silva – Porto Seguro, 2025.
57 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Allison Gonçalves Silva.

Coorientador: Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes.

Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologias Ambientais) – Universidade Federal do Sul da Bahia; Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, 2025.

1. Qualidade da água – Porto Seguro (BA). 2. Águas residuais – Análise. 3. Análise cromatográfica. I. Título.

CDD 628.16

RAYANNE LIMA DOS SANTOS SILVA

**OCORRÊNCIA E RISCO ECOLÓGICO DE HORMÔNIOS ESTROGÊNIOS EM
EFLUENTES URBANOS E AMBIENTE AQUÁTICO RECEPTOR, PORTO
SEGURO-BAHIA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologias Ambientais da Universidade Federal do Sul da Bahia e do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre em Ciências e Tecnologias Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Allison Gonçalves Silva
Coorientador: Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes

Este trabalho foi submetido à avaliação e julgado aprovado em 27/03/2025.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **ERIK GALVAO PARANHOS DA SILVA**
Data: 21/07/2025 14:17:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Erik Galvão Paranhos da Silva
Universidade Estadual de Santa Cruz - UESC

Documento assinado digitalmente
 **MARCOS EDUARDO CORDEIRO BERNARDES**
Data: 21/07/2025 15:07:42-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Marcos Eduardo Cordeiro Bernardes
Universidade Federal do Sul da Bahia - UFSB

Documento assinado digitalmente
 **WELLINGTON CORREIA DE CARVALHO**
Data: 21/07/2025 16:17:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Wellington Correia de Carvalho
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia
IFBA - *Campus* Porto Seguro

ORIENTADOR

Documento assinado digitalmente
 **ALLISON GONCALVES SILVA**
Data: 21/07/2025 16:35:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Allison Gonçalves Silva
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia - IFBA
IFBA - *Campus* Porto Seguro

PORTO SEGURO 2025

Este trabalho está organizado conforme o estilo do periódico International Journal of Environmental Science and Technology, ao qual será submetido para avaliação e possível publicação.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por me dar forças nos momentos de dificuldade e por iluminar meu caminho ao longo desta jornada.

Aos meus pais, Edvaldo e Lúcia, pelo amor, apoio e incentivo constantes. Vocês sempre acreditaram em mim e são minha maior fonte de inspiração. Agradeço também às minhas irmãs, pelo carinho e incentivo em todos os momentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Allison Gonçalves, por sua dedicação, paciência e ensinamentos, que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho. Com toda certeza, sua orientação foi fundamental para meu crescimento acadêmico e profissional.

Aos professores e colegas do programa de pós-graduação em Ciências e Tecnologias Ambientais (IFBA/UFESB), pelo conhecimento compartilhado ao longo dessa trajetória.

Aos membros da banca, por terem aceitado o convite para compor a banca examinadora e pelas valiosas contribuições e sugestões oferecidas durante a avaliação deste trabalho, que contribuíram significativamente para seu aprimoramento.

Aos amigos que estiveram ao meu lado, compreendendo minha ausência e celebrando comigo cada conquista. A amizade de vocês foi um alívio nos momentos difíceis e uma motivação constante.

Aos colegas Lázaro Campos e Amanda Schneider por todo apoio e suporte quando foi preciso.

Agradeço à Empresa Baiana de Águas e Saneamento S.A. (EMBASA) por ter autorizado a realização das coletas e por disponibilizar sua equipe técnica para o acompanhamento dos trabalhos. O suporte oferecido foi fundamental para a execução desta pesquisa, permitindo a obtenção dos dados necessários e contribuindo significativamente para o desenvolvimento deste estudo.

Agradeço também ao Engenheiro Matheus, da Secretaria de Meio Ambiente de Porto Seguro, por ter disponibilizado a lancha para realização das coletas no rio.

Por fim, sou imensamente grata a todos que, de alguma forma, fizeram parte desta caminhada e contribuíram para que este trabalho se tornasse realidade. Muito obrigada!

EPÍGRAFE

“O ‘controle da natureza’ é uma expressão concebida em arrogância.” — Rachel Carson

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE ABREVIATURAS	10
1 INTRODUÇÃO	11
2 MATERIAIS E MÉTODOS	14
2.1 Reagentes e padrões	14
2.2 Área de estudo e coleta de amostras	15
2.3 Tratamento das amostras e extração em fase micro-sólida dispersiva (D- μ -SPE)	18
2.4 Instrumentação e análise cromatográfica	20
2.5 Performance analítica	20
2.6 Avaliação de efeito matriz	22
2.7 Avaliação de risco ecológico	23
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
3.1 Determinação dos hormônios estrogênios nas amostras	24
3.2 Análise das concentrações dos estrogênios quantificados nas amostras dos influentes e efluentes.	26
3.3 Análise das concentrações quantificadas nas amostras do rio	29
3.4 Comparação das concentrações encontradas com outros estudos	30
3.5 Avaliação de risco ecológico e toxicidade	33
4. CONCLUSÃO	37
5. PERSPECTIVAS FUTURAS	38
REFERÊNCIAS	39
ANEXO	52

SILVA, Rayanne Lima dos Santos. Ocorrência e risco ecológico de hormônios estrogênicos em efluentes urbanos e ambiente aquático receptor, Porto Seguro-Bahia. Orientador: Allison Gonçalves Silva. 2025. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologias Ambientais) – Universidade Federal do Sul da Bahia; Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, Porto Seguro, 2025.

RESUMO

Os hormônios estrogênicos naturais Estrona (E1), 17 β -estradiol (E2) e Estriol (E3); e sintético 17 α -etinilestradiol (EE2), são encontrados constantemente no meio ambiente e apresentam sérios riscos para os organismos aquáticos e à saúde humana, mesmo que encontrados em concentrações em nível traço na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} . Esses hormônios podem interferir no funcionamento natural do sistema endócrino dos seres vivos, causando diversos danos. Uma das principais fontes desses contaminantes no meio ambiente é o descarte de efluentes domésticos através de Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) tendo em vista que não são projetadas para remover contaminantes como esses. Diante disso, o objetivo deste trabalho é determinar a concentração dos hormônios estrogênicos em amostras de influente, efluente de estações elevatórias de esgoto, da ETE municipal e do corpo hídrico receptor, em Porto Seguro, Bahia; calcular o risco ecológico dos contaminantes para três organismos aquáticos e avaliar os impactos da presença desses hormônios no ecossistema aquático. Os compostos de interesse foram pré-concentrados através da técnica de D- μ -SPE (Micro-extração em fase sólida dispersiva) e quantificação simultânea por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Arranjo de Diodos. No influente a concentração de E3 variou entre <LQ - 9,31 $\mu\text{g L}^{-1}$, E2 entre <LQ - 12,01 $\mu\text{g L}^{-1}$, EE2 entre 0,26 e 8,62 $\mu\text{g L}^{-1}$ e E1 entre <LQ - 9,31 $\mu\text{g L}^{-1}$. No efluente tratado apenas foram encontradas concentrações de E2 <LQ e 0,21 $\mu\text{g L}^{-1}$ e EE2 entre 1,66 - 14,11 $\mu\text{g L}^{-1}$. No rio foram encontradas concentrações de E2 0,33 e 3,31 $\mu\text{g L}^{-1}$ e EE2 entre 3,23 e 8,51 $\mu\text{g L}^{-1}$. De acordo com o cálculo de risco ecológico para as concentrações de EE2 encontradas no rio, oferece risco alto para três níveis tróficos de organismos aquáticos, como algas, dáfias e peixes. A concentração de E2, apresenta risco baixo a moderado para algas e dáfias e risco baixo a alto para peixes. A coleta, monitoramento e interpretação desses dados é importante e poderá servir de base para que medidas mitigadoras sejam implementadas a fim de diminuir a frequência e concentração dos estrogênicos nos rios da região.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes; Desreguladores endócrinos; Efluente; Água Superficial ; HPLC

SILVA, Rayanne Lima dos Santos. Occurrence and ecological risk of estrogen hormones in urban effluents and receiving aquatic environment, Porto Seguro-Bahia. Advisor: Allison Gonçalves Silva. 2025. Dissertation (Master's Degree in Environmental Sciences and Technologies) – Federal University of Southern Bahia; Federal Institute of Education, Science and Technology of Bahia, Porto Seguro, 2025.

ABSTRACT

The natural estrogenic hormones Estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), and Estriol (E3), as well as the synthetic hormone 17 α -ethinylestradiol (EE2), are consistently found in the environment and pose serious risks to aquatic organisms and human health, even when detected at trace concentrations in the range of $\mu\text{g L}^{-1}$ and ng L^{-1} . These hormones can interfere with the natural functioning of the endocrine system in living organisms, causing various adverse effects. One of the main sources of these contaminants in the environment is the discharge of domestic effluents through Wastewater Treatment Plants (WWTPs), which are not designed to remove such pollutants. Given this context, the aim of this study is to determine the concentration of estrogenic hormones in samples of influent, effluent from sewage pumping stations, the municipal WWTP, and the receiving water body in Porto Seguro, Bahia; calculate the ecological risk of these contaminants for three aquatic organisms; and assess the impacts of hormone presence on the aquatic ecosystem. The target compounds were pre-concentrated using the Dispersive Micro-Solid Phase Extraction (D- μ -SPE) technique and simultaneously quantified by High-Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection (HPLC-DAD). In the influent, E3 concentrations ranged from <LOQ to 9.31 $\mu\text{g L}^{-1}$, E2 from <LOQ to 12.01 $\mu\text{g L}^{-1}$, EE2 from 0.26 to 8.62 $\mu\text{g L}^{-1}$, and E1 from <LOQ to 9.31 $\mu\text{g L}^{-1}$. In the treated effluent, only E2 (<LOQ to 0.21 $\mu\text{g L}^{-1}$) and EE2 (1.66 to 14.11 $\mu\text{g L}^{-1}$) were detected. In the river, E2 concentrations ranged from 0.33 to 3.31 $\mu\text{g L}^{-1}$ and EE2 from 3.23 to 8.51 $\mu\text{g L}^{-1}$. According to the ecological risk assessment, the concentrations of EE2 found in the river pose a high risk to three trophic levels of aquatic organisms—algae, daphnia, and fish. The E2 concentrations present a low to moderate risk for algae and daphnia, and a low to high risk for fish. The collection, monitoring, and interpretation of such data are important and may serve as a basis for implementing mitigation measures aimed at reducing the frequency and concentration of estrogens in regional rivers.

Keywords: Emerging contaminants; Endocrine disruptors; ETE; Surface water; HPLC

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Disposição dos pontos amostrais.....	18
Figura 2 – Fluxograma do tratamento das amostras e extração em fase micro-sólida dispersiva (D- μ -SPE).....	19
Figura 3 – Concentrações dos estrogênios no influente e efluente.....	26
Figura 4 – Moléculas de 17 α -etinilestradiol e seus conjugados.....	28
Figura 5 – Concentrações dos estrogênios no rio Buranhém	29
Figura 6 – Gráfico de avaliação do risco ecológico de E2 para Alga, Dafnia e Peixe.....	34
Figura 7 – Gráfico de avaliação do risco ecológico de EE2 para Alga, Dafnia e Peixe.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Coordenadas Geográficas dos pontos de amostragem nas EEES, ETes e rio Buranhém, além da descrição da sua localização.....	16
Tabela 2 – Concentrações de E1, E2, E3 e EE2 ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos analitos (n=3) nos pontos de coleta.....	24
Tabela 3 – Concentrações de E1, E2, E3 e EE2 ($\mu\text{g L}^{-1}$) relatadas neste estudo e na literatura..	31

LISTA DE ABREVIATURAS

ARE	Avaliação de Risco Ecológico
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CCL	Contaminant Candidate List
CL50	Concentração Letal Média
DE	Desreguladores Endócrinos
EC50	Concentração Efetiva 50%
E2	β estradiol
E3	Estriol
E1	Estrona
EE2	17 α -Etinilestradiol
EEE	Estação Elevatória de Esgoto
EPA	Environmental Protection Agency
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
EUA	Estados Unidos da América
CE	Contaminantes Emergentes
CONAMA	Conselho Nacional Do Meio Ambiente
DAD	Diode Array Detector
EEE	Estações Elevatórias de Esgoto
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INEMA	Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos
INMET	Instituto Nacional de Metereologia
MEC	Measured Environmental Concentration
OMS	Organização Mundial da Saúde
PNEC	Predicted No Effect Concentration
pH	Potencial hidrogeniônico
RQ	Risk Quotient
SPE	Solid Phase Extraction
SPME	Solid Phase Microextraction
USGS	United States Geological Surve

1 INTRODUÇÃO

O avanço da tecnologia e da ciência tem proporcionado inúmeros benefícios para a sociedade, promovendo melhoria na qualidade de vida, saúde e desenvolvimento industrial. No entanto, esse progresso, aliado ao crescimento populacional, tem gerado desafios ambientais significativos, como o aumento na geração e descarte de resíduos no meio ambiente, comprometendo a qualidade dos recursos naturais e gerando efeitos nocivos tanto para o ser humano quanto para o meio ambiente.

Os contaminantes emergentes (CEs) são substâncias químicas, de origem natural ou sintética, originadas de produtos utilizados no dia a dia, tais como: medicamentos, produtos de higiene pessoal, que são descartados no meio ambiente, colocando em risco o ecossistema. Essas substâncias são micropoluentes ou microcontaminantes, que são denominadas assim por serem inseridos e encontrados constantemente no meio ambiente com concentrações traço na ordem de L^{-1} e $ng L^{-1}$ (Chagas et al. 2023; Matesun et al. 2024).

Algumas organizações como a Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS), a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), a Comissão Europeia e a Organização Mundial da Saúde (OMS), reconhecem os potenciais riscos que essas substâncias podem apresentar ao ecossistema devido à sua persistência no ambiente e têm buscado o desenvolvimento de estratégias de mitigação e regulamentação, com o intuito de aprimorar o controle da contaminação. De acordo com a EPA, os CEs não têm padrão regulatório e não são incluídos nos programas de monitoramento de rotina. No entanto, esses compostos são candidatos à futura regulamentação, dependendo de evidências científicas sobre sua ecotoxicidade, efeitos potenciais e distribuição ambiental (USEPA 2008; Montagner et al. 2017; Farto et al. 2021).

O aumento da presença desses contaminantes no ambiente tem despertado crescente preocupação na comunidade científica, motivando pesquisas voltadas à sua ocorrência em corpos hídricos, mesmo em baixas concentrações, devido ao seu impacto potencial na qualidade da água e nos organismos aquáticos. A química ambiental tem sido fundamental nesse processo, por meio de estudos que buscam entender tanto o comportamento quanto os efeitos ecotoxicológicos desses compostos em diferentes contextos (Bila e Dezotti, 2007; Cunha et al., 2016; Souza et al., 2020; Stroski et al., 2020; Koerich et al., 2021; Zhong et al., 2021; Zhang et al., 2024).

Os CEs são descartados no meio ambiente de forma contínua e originam-se de atividades antrópicas, por esgoto doméstico clandestino e remoção incompleta por estações de tratamento de esgoto (ETE). As ETEs não são projetadas para tratar de forma eficaz esse tipo de contaminante, permitindo que os CEs cheguem constantemente aos corpos hídricos mesmo após o tratamento do efluente (Souza et al., 2020; Quadra et al., 2021; Gil et al., 2023).

Entre as classes mais preocupantes de CEs estão os desreguladores endócrinos (DEs), também chamados de interferentes endócrinos. Segundo a USEPA (1997), esses compostos exógenos interferem no sistema hormonal natural dos organismos, afetando processos como reprodução, crescimento, comportamento e homeostase. Estudos apontam que tais substâncias provocam desequilíbrios ecológicos significativos ao alterarem o sistema endócrino da fauna aquática (Gavrilescu et al. 2015; Cunha et al. 2017; Unnikrishnan et al. 2024).

Dentre os DEs, destacam-se os hormônios estrogênicos, frequentemente encontrados em ambientes aquáticos e geralmente em suas formas biologicamente ativas. Esses hormônios podem ser liberados por excreção humana ou animal, especialmente através da urina. No caso dos animais, o uso de hormônios na pecuária para acelerar o crescimento e a reprodução é uma das principais fontes. Em humanos, o consumo de contraceptivos e hormônios sintéticos também contribui significativamente para essa liberação (Adeel et al. 2017; Torres et al. 2021; Herrmann et al. 2023; Grobin et al. 2024).

Os hormônios naturais, como a Estrona (E1), 17 β -estradiol (E2) e Estriol (E3), são produzidos pelo corpo humano e animal, principalmente pelos ovários, embora também estejam presentes em menor quantidade nos homens. Esses hormônios regulam funções sexuais e reprodutivas (Ghiselli e Jardim, 2007; Adeel et al. 2017; Herrmann et al., 2023; Leão et al., 2023). A excreção desses hormônios varia conforme idade, dieta, saúde e estado fisiológico. Por exemplo, mulheres grávidas excretam de 260 a 10.000 $\mu\text{g}/\text{dia}$ dos hormônios E1, E2 e E3, enquanto mulheres na menopausa e homens excretam valores bem menores (Adeel et al. 2017; Bilal & Iqbal, 2021; Torres et al. 2021). Já o 17 α -etinilestradiol (EE2) é um estrogênio sintético amplamente utilizado em contraceptivos orais, sendo um dos fármacos mais consumidos mundialmente (Ghiselli e Jardim, 2007; Cunha et al. 2016; Cunha et al. 2017; Montagner et al., 2017; Torres et al. 2021; Herrmann et al. 2023; Gil et al. 2023).

Os estrogênios possuem características físico-químicas que dificultam sua remoção, como alta hidrofobicidade (Log Kow entre 2,45 e 4,12) e valores elevados de pKa, o que favorece sua adsorção à matéria orgânica (PubChem, 2021; Amaral et al. 2019; Silva, 2022;

Tang et al. 2021). Embora os estrogênios naturais possuam meia-vida relativamente curta, sua introdução constante no ambiente gera acúmulo. O EE2, por sua vez, apresenta meia-vida mais longa, com valores médios de até 17 dias em água, favorecendo bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar (Bilal & Iqbal, 2019; Cunha et al. 2016; Tamagno et al. 2022).

Estudos mostram que organismos expostos a esses compostos, como peixes e anfíbios, sofrem efeitos como feminilização, infertilidade, reversão de sexo e alterações reprodutivas, podendo inclusive levar à extinção de populações aquáticas (Adeel et al., 2017; Bila et al., 2019; Ojogoro et al. 2021; Torres et al. 2021; Almazrouei et al. 2023; Durcik et al. 2023). Além disso, há relatos de efeitos à saúde humana, como infertilidade, câncer de mama e próstata (Peng et al. 2023; Souza et al. 2024).

Durante o tratamento convencional do esgoto, boa parte dos hormônios não é completamente removida, resultando em sua presença no efluente final (Almeida et al., 2020; Marson et al., 2022; Durcik et al., 2023). As ETEs com sistemas biológicos, como lodo ativado ou reatores UASB, apresentam remoção parcial. Sistemas como lagoas de estabilização, comuns em países da América Latina, são ainda menos eficientes para compostos como estrogênios (Fang et al., 2019; Komolafe et al., 2021; Báran, Aquino e Sanson, 2022). A situação é agravada no Brasil, onde a infraestrutura de saneamento é deficiente. Apenas 52,23% do esgoto gerado é tratado, e cerca de 44% da população não possui acesso à rede de esgoto (SNIS, 2023). Em Porto Seguro, a ETE atende cerca de 67% dos domicílios, o que implica no risco de lançamento direto de esgoto não tratado no ambiente (ANA, 2019; Marson et al., 2022).

Não existe ainda regulamentação específica, nem lista prioritária para uma possível regulamentação para os DEs nos efluentes ou águas superficiais no país. Já a União Europeia incluiu E1, E2 e EE2 como substâncias prioritárias e, em 2018, estabeleceu limites máximos de detecção: E1 ($0,3 \text{ ng L}^{-1}$), E2 ($0,04 \text{ ng L}^{-1}$) e EE2 ($0,035 \text{ ng L}^{-1}$) (Li et al., 2023). Nos Estados Unidos, os estrogênios fazem parte das listas CCL3 a CCL5 da EPA, indicando como prioridade para possível regulação futura.

Embora a presença de estrogênios em águas e efluentes já tenha sido relatada em algumas regiões do Brasil, poucos estudos exploram com profundidade a ocorrência desses compostos simultaneamente influente (esgoto bruto), efluente (esgoto tratado) e sua influência em ambientes aquáticos em regiões tropicais. Komolafe et al. (2021) investigaram a ocorrência

de 28 produtos químicos, incluindo os estrogênios em três tipos de sistemas de ETEs, comparando a eficácia de remoção entre as diferentes tecnologias de tratamento. Côrrea et al. (2021) avaliaram a presença de contaminantes emergentes ao longo do rio Paraopeba em Minas Gerais e avaliação de risco à saúde humana. Netto et al. (2024) encontraram concentrações de EE2 em amostras de água superficial da baía de Guaratuba, situada no litoral sul do Paraná. Contudo, o objetivo principal desse trabalho era a validação de método e quantificação dos estrogênios na baía, não apontando o risco ambiental das concentrações encontradas.

A investigação da presença de estrogênios nos processos de tratamento é essencial para avaliar a eficiência dos sistemas utilizados. No Brasil, as Resoluções CONAMA 357/2005 e 430/2011 estabelecem padrões para o lançamento de efluentes, mas não contemplam os contaminantes emergentes. Isso contribui para a inserção contínua desses compostos nos corpos hídricos, sem qualquer regulação. Portanto, através do monitoramento e a comprovação da presença desses contaminantes nos efluentes tratados e nos ambientes aquáticos, será possível identificar os riscos que a diversidade aquática corre com essa exposição, reforçando assim, a necessidade de regulamentação e que soluções sejam estudadas a fim de minimizar os impactos ambientais.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho é determinar a concentração dos hormônios estrogênios em amostras de influente, efluente de estações elevatórias de esgoto, da ETE municipal e do corpo hídrico receptor, em Porto Seguro, Bahia. A partir da quantificação dos estrogênios, será possível calcular o risco ecológico dos contaminantes para três organismos aquáticos e avaliar os impactos da presença desses hormônios no ecossistema aquático.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes e padrões

Os solventes utilizados foram de grau HPLC, metanol, acetonitrila e 2-propanol (99,9 % de pureza), da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). Padrões analíticos de Estriol, β estradiol, Estrona e 17α - etinilestradiol com 99 a 98% de pureza (Sigma-Aldrich). As soluções estoques foram preparadas em metanol, com concentração de $2400\mu\text{g L}^{-1}$. Para o uso no cromatógrafo e lavagem de vidrarias, foi utilizado água ultrapura (resistividade de $18,2\text{ M}\Omega\text{ cm}$), obtida de um

sistema de purificação da Rephile (Direct Pure, adept). No processo de pré-concentração foram utilizados adsorventes de cartuchos SPE (extração e fase sólida ou Solid phase extraction), da marca Chromabond (Macherey – Nagel) C18 ec (octadecil), de 3 mL e 500 mg de fase extratora.

2.2 Área de estudo e coleta de amostras

A bacia hidrográfica do rio Buranhém tem suas principais nascentes a oeste, em Santo Antônio do Jacinto, Minas Gerais, percorrendo 20 km no leste deste estado e 128 km no sul da Bahia, chegando a Porto Seguro, onde deságua no Oceano Atlântico. Isso faz com que sua foz seja caracterizada como estuário, ocorrendo a mistura da água doce com a água salgada do mar (Neto, 2012; Silva et al., 2021). Em Porto Seguro, está localizado com coordenadas 16°23 '34,1 " S 39°17' 9,6" W (INEMA, 2023).

O município de Porto Seguro está localizado no litoral do Extremo Sul do Estado da Bahia sua altitude máxima é de 72m, com coordenadas 16°26'59" S 39°03'53" O e ocupa área total de 2.285,734 km² (SEI, 2014; IBGE, 2023). A cidade possui um clima tropical, caracterizado por temperaturas altas e com alto índice de pluviosidade ao longo do ano. Mesmo em período mais seco, a pluviosidade é significativa, favorecendo a umidade, tornando o clima tropical úmido ou superúmido (Oliveira et al., 2024).

O censo do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) apontou que a população estimada em 2024 é de 181.007 habitantes. Em 2024, a cidade recebeu 2.467.363 milhões de pessoas e no mês de janeiro de 2025, que é considerado alta temporada, a cidade recebeu 327.235 mil turistas (Prefeitura de Porto Seguro, 2025), que somado a quantidade de habitantes, leva uma população flutuante de 508.242 pessoas.

Na cidade existem 41 estações elevatórias de esgoto (EEEs). Para esta pesquisa, foram selecionadas as quatro que recebem maior quantidade de esgoto e têm maiores vazões. Essas EEEs estão localizadas em quatro pontos importantes da cidade: no centro, na orla norte, sul e em um bairro periférico (Tabela 1). O sistema de tratamento adotado é convencional com tratamento primário e secundário, contendo 6 lagoas de mistura completa, 3 aeradas de mistura parcial e 3 leitos de secagem (Bahia, 2021).

No tratamento primário, há a remoção de grande parte dos sólidos grosseiros e parte da matéria orgânica. No tratamento secundário, as lagoas de mistura completa e aeradas promovem a degradação da matéria orgânica por meio da ação de bactérias aeróbias. Já no

tratamento nas lagoas de maturação, ocorre a degradação da matéria orgânica dissolvida e organismos patogênicos. Nesse processo, ocorre a sedimentação do sólido e ação da radiação solar (Von Sperling, 1996).

Tabela 1 . Coordenadas Geográficas dos pontos de amostragem nas EEES, ETEs e rio Buranhém, além da descrição da sua localização.

Local	Descrição	Localização geográfica
EEE 1	Localizada em Arraial D'Ajuda. EEE com vazão 66,39 L/s.	16°29'22"S 39°05'00"W
EEE 2	Localizada no centro da cidade. Próximo a residências, hospitais e estabelecimentos comerciais. EEE com vazão nominal de 170,0 L/s.	16°26'50"S 39°03'58"W
EEE 3	Localizada na orla ao norte. Próximo a residências, estabelecimentos comerciais e hotéis. EEE com vazão nominal de 245,0 L/s.	16°24'34"S 39°03'02"W
EEE 4	Localizada em um bairro periférico. Próximo a residências. EEE com vazão nominal de 245,0 L/s.	16°25'22"S 39°05'19"W
ETE	ETE convencional com: 6 Lagoas de Mistura Completa, 3 Lagoas Aeradas de Mistura Parcial e 3 Leitos de Secagem.	16°24'47"S 39°06'12"W
Rio P1	Localizado a montante do ponto de descarte do efluente tratado	16°26'33"S 39°05'58"W
Rio P2	Ponto de descarte do efluente tratado.	16°26'33"S 39°05'29"W
Rio P3	Localizado a jusante do P2, possui residências, restaurante e marina, à beira rio.	16°26'42"S 39°05'03"W

A Figura 1 apresenta a localização de cada ponto.

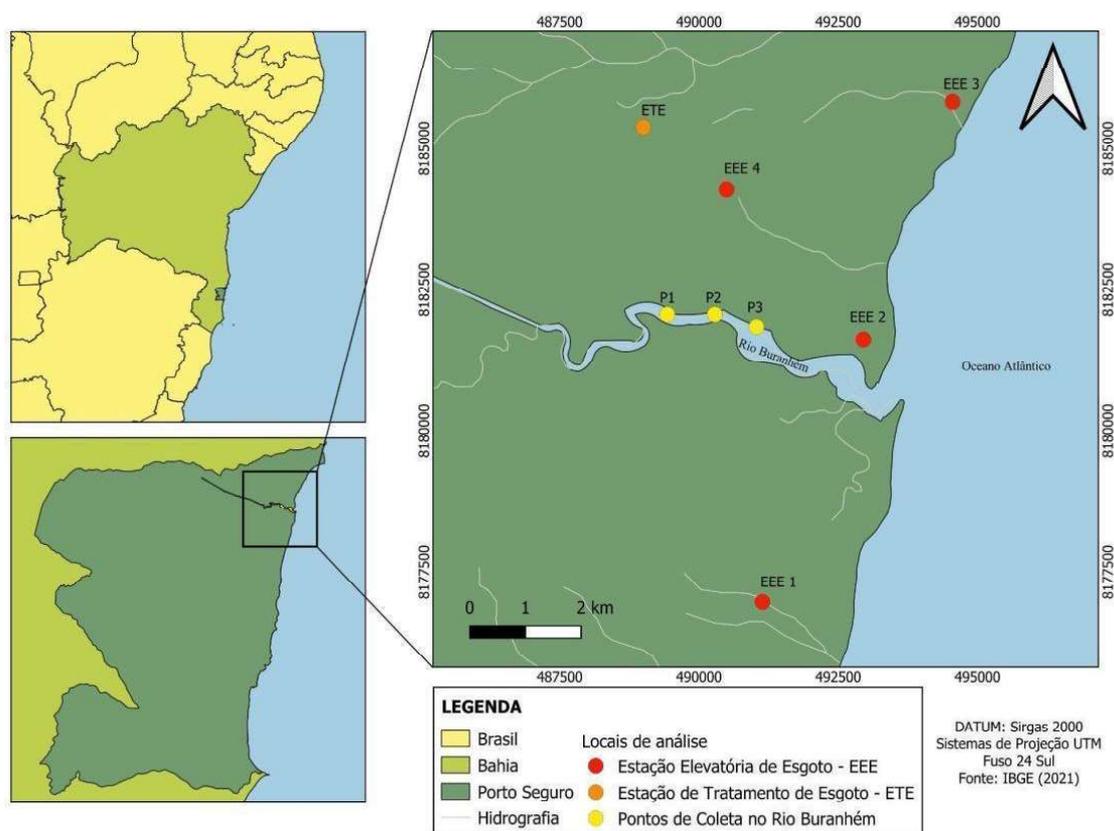


Fig 1. Distribuição dos pontos de coleta das EEE, ETE e no rio Buranhém.

Foram realizadas três coletas, nos meses de junho, julho de 2024 e janeiro de 2025. A primeira coleta ocorreu em junho de 2024, logo após um período de chuvas intensas na região, de acordo com o Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) a precipitação nas 72 horas que antecederam a coleta foi de 20,3 mm e com temperatura no horário da coleta em torno de 23,7 °C. A segunda campanha ocorreu em julho de 2024, a precipitação nas 72 horas que antecederam a coleta foi de 2,5 mm, no dia da campanha não houve registro de chuvas e a temperatura foi de 22°C. Esse período coincide com a alta temporada na cidade, caracterizada por um aumento significativo no número de turistas. A terceira campanha foi realizada no verão, em fevereiro de 2025, com temperatura de 30°C, e a precipitação foi 0,1 mm acumulada nas 72 horas antes da coleta (INMET, 2025).

Para coletar as amostras, foram utilizadas garrafas de vidro âmbar previamente descontaminadas, com o objetivo de evitar degradação e garantir a preservação dos compostos. As garrafas foram acondicionadas em isopor com gelo e levadas imediatamente ao laboratório, onde o processo de pré-tratamento, extração e análise foi iniciado.

2.3 Tratamento das amostras e extração em fase micro-sólida dispersiva (D- μ -SPE)

Inicialmente, para reduzir o material particulado, as amostras foram filtradas à vácuo utilizando filtro de membrana de fibra de vidro com poro de 0,45 μm , em sistema de vidro previamente descontaminado com Extran e água ultrapura. Após esse procedimento, foram retiradas as alíquotas de 200 mL de amostra de cada garrafa. O pH foi aferido e ajustado quando necessário para 7,0 com ácido clorídrico, por ter apresentado melhor recuperação durante a performance analítica.

Após o pré-tratamento, iniciou-se o processo de D- μ -SPE (Extração em fase micro-sólida dispersiva) e pré-concentração dos compostos, baseado no método desenvolvido por (Nascimento et al. 2021). Para realizar esse procedimento, foi adicionado 100 mg do adsorvente octadecilsilano (C18) e 1000 μL de propanol em 200 mL da amostra acondicionada em um tubo de vidro cilíndrico. Em seguida, esses tubos foram vedados e levados ao agitador orbital shaker para a homogeneização e mistura dos materiais por 35 minutos. Finalizando esse tempo, iniciou-se a filtração a vácuo anexando uma ponteira de uma micropipeta de 5 ml adaptada, contendo 14 mg de lã de vidro para retenção dos analitos. Para dessorção dos analitos, utilizou-se 500 μL metanol e, na sequência, submeteu-se ao equipamento de ultrassom por 35 minutos. O dispositivo utilizado para essa etapa foi o Whatman Mini-UniPrep (Marlborough, Massachusetts, EUA), que possui uma membrana de Politetrafluoretileno (PTFE) de 0,2 μm adequado para filtração, antes da injeção no equipamento de HPLC. O fluxograma do processo da coleta até a injeção é apresentado na Figura 2.

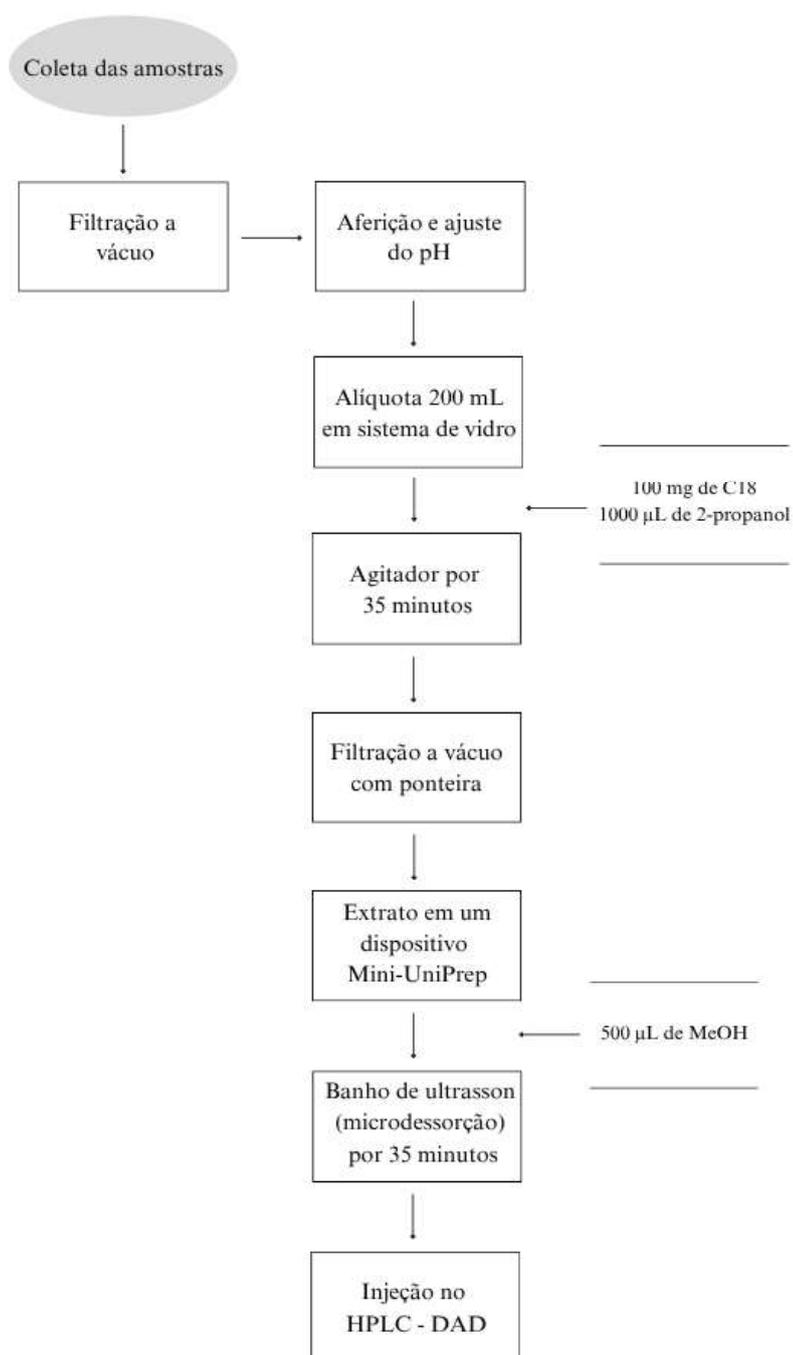


Fig 2. Fluxograma do tratamento das amostras e extração em fase micro-sólida dispersiva (D-μ-SPE)

2.4 Instrumentação e análise cromatográfica

Para determinação dos analitos das amostras de cada ponto, extraídos e pré-concentrados, foram injetados em triplicata no equipamento (Shimadzu) de HPLC LC-20AT com Detector de Arranjo de Diodo SPD - M20A, injeção manual (20 μL) e coluna C18 (ODS - octadecilsilano) de fase reversa de 150 mm e partícula de 4,6 μm , acoplada a uma pré-coluna de mesma fase da coluna e aquisição dos dados através do software LC Solution (Shimadzu). A fase móvel foi composta por água acidificada com ácido fosfórico 1% e acetonitrila, com o seguinte gradiente de eluição: (ACN:H₂O) 0-6 minutos 30:70(v/v), a partir de 6:01 minutos 50:50(v/v), com a vazão do fluxo 1,0 mL min⁻¹ e variação do fluxo para 0,9 mL min⁻¹ a partir de 13,81 minutos. A fase móvel foi adaptada do trabalho de Daniel e Lima (2014).

A detecção foi realizada no comprimento de onda 280 nm e os picos apresentaram boa resolução e sem interferências (Apêndice II). O tempo de retenção em minutos para Estriol foi 5,11, para β estradiol foi 13,55, para 17 α etinilestradiol foi 15,28 e para Estrona 16,19. O cromatograma contendo picos obtidos com mix de padrão dos hormônios, amostra real fortificada e branco (MeOH), encontram-se no Apêndice III.

2.5 Performance analítica

Todas as vidrarias utilizadas foram previamente descontaminadas, com solução de Hipoclorito de Sódio 10% por 24 horas, em seguida colocado por mais 24 horas em detergente de uso profissional Extran diluído e enxaguados com água ultrapura. Os níveis de contaminação foram avaliados usando brancos do instrumento analítico, ou seja, o solvente para análise cromatográfica e do procedimento de extração.

A validação do método foi realizada conforme recomendado pelo INMETRO e Ribani (2004), em que se avaliou a seletividade, a linearidade, o limite de detecção e o limite de quantificação, a exatidão (teste de recuperação), a precisão e a robustez (INMETRO, 2010; Ribani et al., 2004, 2014). Para a avaliação da linearidade, foi utilizado o coeficiente de determinação (R^2), obtido a partir da curva de calibração construída com cinco níveis de concentrações, variando de (0,01 – 0,32 μgL^{-1}), e as análises feitas em triplicatas ($n=3$). O LD e o LQ foram obtidos considerando os parâmetros da curva analítica, conforme apresentados por Ribani et al. (2004). O LD e LQ foram calculados com as Equações 1 e 2:

$$LD = \frac{3 \cdot s}{c} \quad (1)$$

$$LQ = \frac{10 \cdot s}{c} \quad (2)$$

Onde:

- LD = Limite de detecção;
- LQ = Limite de quantificação;
- s = Desvio padrão das medições;
- c = Coeficiente angular da curva de calibração.

Com a plotagem dos dados obtidos em cada pico cromatográfico, foram calculadas médias e desvios padrões relativos utilizando o software Microsoft Office Excel para a construção das respectivas curvas de calibração, cálculo da equação da reta e R^2 (coeficiente de correlação linear). A estimativa dos coeficientes de uma curva analítica é determinada através do coeficiente de correlação R^2 . Os critérios estabelecidos pelo INMETRO, um valor acima de 0,90 (ANVISA, 2017; INMETRO, 2010; Ribani et al., 2004).

As curvas de calibração apresentaram resultados satisfatórios (Apêndice I), atendendo aos critérios do INMETRO, com coeficientes linear R^2 0,99. Os valores encontrados para repetibilidade RSD% (0,4 - 4,0) para Estrona, (0,6 - 9,7) para β estradiol, (0,8 - 8,2) para Estriol e (0,8 - 5,9) para 17α -etinilestradiol. Para precisão intermediária $n=15$, RSD% (0,6 - 7,1) para Estrona, (5,7 - 6,6) para β estradiol, (1,0 - 11,7) para Estriol e (1,1 - 7,2) 17α -etinilestradiol, os resultados obtidos atenderam aos critérios de precisão para validação.

A avaliação da exatidão (Apêndice I) foi realizada através do teste de recuperação (R%) com água ultrapura utilizando três concentrações: baixa, média e alta. A recuperação do Estriol ficou entre 83,4 - 109,5%, de estradiol entre 89,1 - 117,8%, 17α -etinilestradiol entre 79,6 - 119,9% e Estrona entre 97,6 - 113,11%. Para avaliar se houve efeito matriz, foi construída uma curva com uma matriz complexa com as mesmas concentrações dos hormônios utilizada na curva aquosa. A recuperação média R% ficou dentro do aceitável, Estriol entre 104,3 - 118,3%, β estradiol entre 88,8 - 115,7%, 17α -etinilestradiol entre 107,5 - 118,3 % e Estrona entre 98,7 e 119,3%. De acordo com o Ribani et al., (2004) são aceitáveis intervalos de

recuperação entre 50 – 120% com precisão de $\pm 15\%$. Logo, os resultados do teste de adição e recuperação foram satisfatórios para a recuperação dos analitos, dentro do aceitável, variando entre 70 - 120%.

Os limites de detecção e de quantificação do método analítico para os compostos, obtidos através da curva aquosa foram os seguintes: Estrona: LD = 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQ= 0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$; β estradiol: LD= 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQ= 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$; Estriol: LD= 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQ= 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 17 α -etinilestradiol: LD= 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQ= 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Os limites de detecção e de quantificação do método analítico para os compostos, obtidos através da curva matriz foram os seguintes: Estrona: LD = 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQ= 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$; β estradiol: LD= 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQ= 0,04 $\mu\text{g L}^{-1}$; Estriol: LD= 0,26 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQ= 0,78 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 17 α -etinilestradiol: LD= 0,06 $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQ= 0,18 $\mu\text{g L}^{-1}$.

2.6 Avaliação de efeito matriz

Para verificar se ocorreria efeito de matriz, uma amostra do efluente tratado foi fortificada com os padrões com as mesmas concentrações utilizadas para realização da curva aquosa e realizada uma curva de calibração. Analisando e comparando as curvas de calibração e os respectivos coeficientes de correlação (Apêndice I), é possível notar que a matriz apresentou forte influência em todos os analitos, aumentando ou diminuindo a intensidade do sinal. De acordo com o INMETRO (2020), a avaliação do efeito matriz deve ser realizada por meio da comparação das inclinações (coeficientes angulares) das curvas analíticas, observando-se o paralelismo entre elas e aplicando o teste t de Student. Quando há diferença estatisticamente significativa entre as inclinações, considera-se que há efeito matriz.

Seguindo essa orientação, neste estudo, a avaliação foi realizada por meio da comparação estatística entre as inclinações das curvas analíticas obtidas em matriz fortificada (amostras ambientais) e em água ultrapura, para os hormônios estrogênicos E1, E2, EE2 e E3. Para isso, foi aplicado o teste t de Student para amostras independentes com variâncias desiguais (teste de Welch), adotando-se um nível de significância de 5%.

Os resultados demonstraram que, para o E1, a diferença entre as inclinações médias com matriz e sem matriz foi estatisticamente significativa ($t = -15,22$; $p = 0,0036$). Para o E2, observou-se também um efeito matriz significativo. O teste t indicou diferença estatística relevante ($t = 9,00$; $p = 0,0093$), sugerindo um aumento da sensibilidade na presença da matriz, possivelmente associado a efeitos de reforço de sinal. No caso do 17 α -etinilestradiol (EE2), as

inclinações médias com e sem matriz, teve valor de p elevado ($p = 0,8960$), indicando ausência de diferença estatisticamente significativa entre os grupos, ou seja, não foi evidenciado efeito matriz relevante para esse composto. Por fim, o E3 apresentou a maior diferença entre as inclinações. O teste t revelou uma diferença altamente significativa ($t = -36,94$; $p = 0,0007$). Indicou forte supressão do sinal analítico na presença da matriz. Dessa forma, visando maior precisão nos resultados, foram considerados os parâmetros obtidos a partir da curva analítica com matriz, uma vez que as amostras reais apresentam maior complexidade.

2.7 Avaliação de risco ecológico

Para avaliação de risco ecológico, foi realizado o cálculo de Quociente de Risco (RQ), que utiliza a Concentração Máxima Encontrada dos contaminantes MEC e a Concentração Prevista Sem Efeito (PNEC) em organismos aquáticos (Eq.3) (Younes et al., 2018; Sharma et al., 2019).

Os valores de PNEC são uma estimativa da concentração de determinada substância no meio ambiente que não deve causar efeitos adversos identificáveis nos organismos ou ecossistemas. Esses dados podem ser encontrados na literatura, bancos de dados e recursos técnicos, além de regulamentações e diretrizes governamentais e são obtidos através de bioensaios realizados com organismos expostos a substâncias químicas (Von Der Ohe et al., 2011; Younes et al., 2018; Sodré; Dutra; dos Santos, 2018; Sharma et al., 2019).

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC} \quad (3)$$

O PNEC é calculado da razão entre o EC50 (concentração efetiva, reduzindo um processo biológico em 50%) ou LC50 (concentração letal, matando 50% dos organismos) e o fator de segurança adequado ou fator de incerteza (AF) de 10, 50, 100 ou 1.000 (Eq.4).

$$PNEC = \frac{EC50 \text{ ou } LC50}{AF} \quad (4)$$

Os valores de EC50/LC50 são encontrados na literatura ou utilizando a ferramenta ECOSAR (*Ecological Structure Activity Relationships Program*) que prevê toxicidade aguda,

desenvolvida pela USEPA. Os valores de AF são dados obtidos através de bioensaios ecotoxicológicos gerados por bioensaios (Hansen, 2007; Sharma et al., 2019; Yang et al., 2021).

Os valores de EC50 ou LC50, são encontrados na literatura e são obtidos através dos testes ecotoxicológicos, que são realizados em três níveis tróficos: algas, dáfnias e peixes na exposição química. De acordo com a EPA e a Comissão Europeia, avalia a inibição do crescimento de 50%, da reprodução e interferência na fotossíntese. Com dáfnias, avalia-se a redução da reprodução e diminuição da população, enquanto em peixes, quais efeitos na população testada (Comissão Europeia, 2003, 2016; USEPA, 2016; Rezende et al. 2024)

Para se avaliar os riscos ecológicos, foram considerados os níveis estabelecidos pela Diretiva Europeia para os resultados do cálculo QR: risco baixo ($QR < 0,1$), moderado ($0,1 < QR < 1$) e alto ($QR > 1$) (Sharma et al. 2019; Zhao et al. 2019; Renganathan et al. 2021).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Determinação dos hormônios estrogênicos nas amostras

Após o processo de validação do método, as amostras coletadas nas quatro EEEs, na ETE (influyente e efluente) e nos três pontos do rio passaram pelo processo de extração dos analitos e posterior análise cromatográfica, conforme descrito na metodologia. Os resultados das análises estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Concentrações de E1, E2, E3 e EE2 ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos analitos (n=3) nos pontos de coleta.

LOCAL	PONTO	ANALITO			
		E1	E2	E3	EE2
CAMPANHA DE AMOSTRAGEM 1					
EEE	1	<LQ	$0,13 \pm 0,07$	<LQ	$4,03 \pm 0,03$
	2	<LQ	<LQ	<LQ	$7,22 \pm 3,57$
	3	<LQ	$0,29 \pm 0,16$	$9,03 \pm 4,72$	$11,02 \pm 0,14$
	4	<LQ	<LQ	<LQ	$2,71 \pm 0,14$
ETE	Entrada	<LQ	$0,15 \pm 0,06$	$1,43 \pm 0,24$	$4,21 \pm 0,26$
	Saída	<LQ	$0,21 \pm 0,30$	<LQ	$6,77 \pm 0,28$
RIO	P1	<LQ	<LD	<LQ	$5,72 \pm 0,27$
	P2	<LQ	$1,22 \pm 0,07$	<LQ	$8,51 \pm 1,67$
	P3	<LQ	$0,33 \pm 0,17$	<LQ	$6,26 \pm 0,06$

Continua...

CAMPANHA DE AMOSTRAGEM 2					
EEE	1	<LQ	0,05 ± 0,01	<LQ	5,87 ± 0,94
	2	<LQ	6,13 ± 1,48	<LQ	14,31 ± 2,49
	3	<LQ	7,73 ± 0,44	<LQ	18,62 ± 1,37
	4	<LQ	0,30 ± 0,24	<LQ	1,62 ± 0,12
ETE	Entrada	<LQ	12,01 ± 0,70	<LQ	13,02 ± 0,31
	Saída	<LQ	<LQ	<LQ	14,11 ± 0,86
RIO	P1	<LQ	<LQ	<LQ	5,16 ± 0,63
	P2	<LQ	<LQ	<LQ	4,13 ± 0,51
	P3	<LQ	<LQ	<LQ	3,93 ± 0,02
CAMPANHA DE AMOSTRAGEM 3					
EEE	1	<LQ		<LQ	
	2	<LQ	0,02 ± 0,05	<LQ	2,37 ± 0,11
	3	<LQ	0,06 ± 0,09	<LQ	1,90 ± 0,22
	4	<LQ	0,58 ± 0,12	<LQ	0,26 ± 0,06
ETE	Entrada	<LQ	<LQ	<LQ	3,17 ± 0,46
	Saída	<LQ	<LQ	<LQ	1,66 ± 0,03
RIO	P1	<LQ	1,10 ± 0,12	<LQ	3,23 ± 0,21
	P2	<LQ	<LQ	<LQ	3,81 ± 0,20
	P3	<LQ	3,31 ± 0,18	<LQ	4,89 ± 0,04

De acordo com a Tabela 2, nas amostras coletadas das EEEs e ETE (influyente) o E1 foi quantificado em 26% das amostras, o E2 em 60%, o E3 em 16% e o EE2 esteve presente em 100% das amostras. No efluente, o E2 foi encontrado apenas na campanha de amostragem 1, enquanto o EE2 esteve presente em todas as campanhas. Já o E2 e E3 não foram quantificados no efluente tratado. Nas amostras de influentes coletadas das EEE's e da ETE, a concentração de E1 variou entre o <LQ e 9,32 $\mu\text{g L}^{-1}$. O E2 apresentou concentrações entre <LQ e 11,89 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto o E3 variou de <LQ a 9,03 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo quantificado em apenas 16% das amostras. Já o EE2 apresentou concentrações entre 0,26 e 18,62 $\mu\text{g L}^{-1}$.

No efluente, o E2 foi quantificado apenas campanha 1, com uma concentração de 0,21 $\mu\text{g L}^{-1}$, enquanto o EE2 foi encontrado em todas as campanhas, com concentrações variando entre 1,66 e 14,11 $\mu\text{g L}^{-1}$. O E1 e E3 não foram encontrados no efluente tratado.

No rio (água superficial), o EE2 esteve presente em 100% das amostras variando entre 3,23 – 8,51 $\mu\text{g L}^{-1}$. O E2 foi detectado em 44,4% das amostras, com faixa de concentração entre 0,33 – 3,31 $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.2 Análise das concentrações dos estrogênios quantificados nas amostras dos influentes e efluentes.

As concentrações encontradas no influente e efluente em todas as campanhas de amostragem estão representadas na Figura 3.

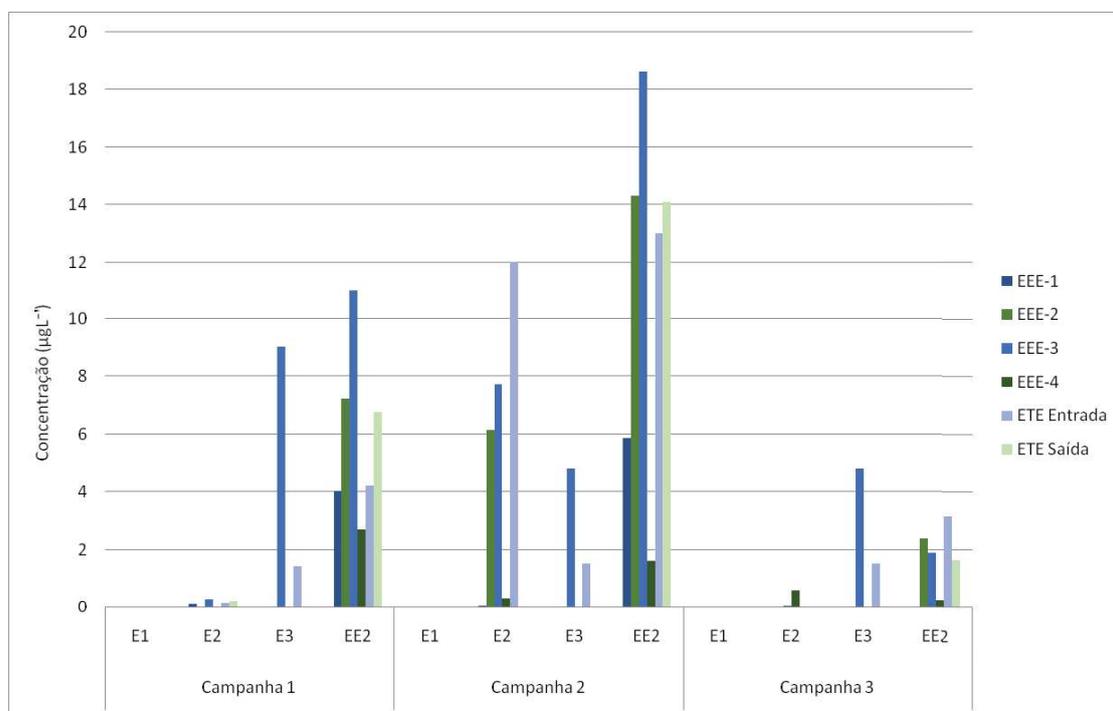


Fig 3. Concentrações dos estrogênios no influente e efluente,

A Figura 3 mostra que as maiores concentrações dos analitos foram encontradas na campanha 2, seguida pela campanha 1. Comparando as duas campanhas realizadas no inverno, na primeira campanha a água pluvial pode ter contribuído para a diluição do efluente, resultando em concentrações menores dos compostos. Já a segunda campanha ocorreu com período de baixa precipitação, além de coincidir com a alta temporada na cidade, caracterizada por um aumento significativo no número de turistas, o que pode ter influenciado as concentrações mais elevadas de analitos. De acordo com Gil et al. (2023), concentrações mais baixas de contaminantes são observadas em períodos de maior precipitação, enquanto concentrações mais altas ocorrem em período de menor precipitação, devido ao aumento de água na rede de drenagem e esgotamento, favorecendo a diluição dos contaminantes.

As menores concentrações foram encontradas na campanha 3, realizada no verão, a alta temperatura da estação pode ter influenciado a maior degradação ou dispersão dos contaminantes. De acordo com López-Velázquez et al. (2021), Apesar de serem mais

frequentemente detectados no verão, as maiores concentrações são observadas no inverno, uma vez que as temperaturas mais elevadas do verão favorecem a atividade microbiana e, conseqüentemente, a degradação dessas substâncias.

De acordo com Herrmann et al. (2023), a taxa de biodegradação aumenta com a elevação da temperatura. Além disso, a eficiência da remoção pode ser influenciada por vários fatores durante o processo de tratamento como pH, tempo de retenção, taxa de carga orgânica, diversidade microbiana, compostos tóxicos e tipo de lodo (Torres et al. 2021; Almazrouei et al. 2023; Matesun et al. 2024; Zhang et al. 2024).

As maiores concentrações de E2 e EE2 foram encontradas nas EEE-2 e EEE-3, o que pode ser atribuído à localização dessas estações, situadas na orla norte, onde há quantidade significativa de turistas e no centro, onde também há pousadas e hotéis, contribuindo para o aumento da quantidade de usuários.

Em nosso estudo, na ETE com sistema convencional de lagoas de estabilização, o EE2 apresentou aumento de 60,8% na primeira campanha no efluente tratado, na segunda coleta de 8,37% no efluente tratado e na terceira teve remoção de 47,63%. De forma semelhante, o E2 teve remoção de 100% em uma das coletas e um aumento de 40% no efluente tratado em relação à concentração encontrada no influente. Segundo Zhang et al. (2024), fatores como a temperatura, tempo de retenção hidráulica, tempo do lodo, afetam a eficiência de remoção dos estrogênios. De acordo com Ilyas et al. (2024), para melhor eficiência de remoção dos estrogênios é necessária a combinação de mais de um mecanismo de tratamento. Ainda assim, não é o suficiente para garantir uma remoção completa.

A possível explicação para valores mais altos da concentração no efluente que no influente pode ter relação com a ação enzimática que ocorre durante o processo de tratamento. As enzimas glucuronidase e arilsulfatase podem ter transformado hormônios conjugados, em desconjugados, aumentando assim a concentração do estrogênio ao final do tratamento (Alamino Silva, 2021). Os estrogênios são excretados em suas formas biologicamente inativas. O EE2 é ingerido pelo ser humano em sua forma desconjugada, ou seja, biologicamente ativa. No entanto, é excretado através da urina em sua forma conjugada, principalmente como sulfato de EE2 (EE2-3S) ou glucuronido de EE2 (EE2-3G). A estrutura conjugada EE2 tem característica polar e são mais solúveis em água, diferentemente da estrutura desconjugada (Wan et al. 2022).

Durante o trajeto do esgoto pode ocorrer a desconjugação de algumas moléculas que podem chegar nas ETEs em sua forma ativa e inativa. Isso acontece devido à presença de bactérias intestinais procedentes das fezes nas ETEs, como a *Escherichia coli*, que são capazes de tornar hormônios conjugados (forma inativa), em desconjugados. Os estrogênios em sua forma conjugada são ligados ao ácido glucurônico ou sulfato (Figura 4) que, quando entram em contato com as enzimas da *Escherichia coli*, perdem esse grupo, tendo como substituinte a hidroxila, assim voltando a sua forma livre. Desta forma, permanece estável durante o processo de tratamento, resistindo a quebra e eliminação, aumentando a concentração de EE2 ao final do processo (Lopes, 2010; Aquino; Brandt e Chernicharo, 2013; Teixeira et al., 2018; Filgueiras et al., 2021).

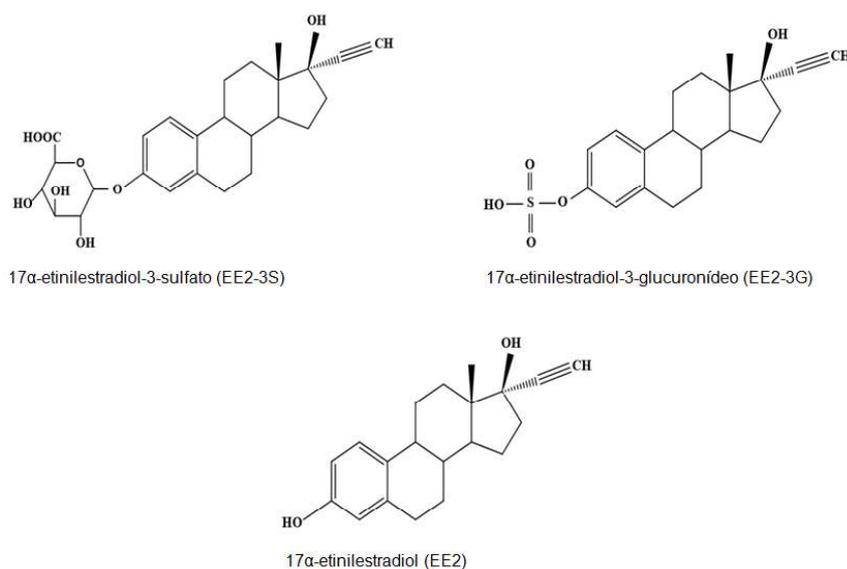


Fig 4 - Moléculas de 17α-etinilestradiol e seus conjugados

Wan et al. (2022) relataram em seu trabalho que 282 ETEs de todo o mundo apresentaram remoção de EE2 com variação entre -100,0 a +100,0% com uma eficiência média de remoção de 68,3%, o que leva a considerar que a remoção de EE2 é instável. A remoção negativa representa aumento da concentração do composto no efluente tratado em até 100% em relação ao valor detectado no efluente bruto. Resultados similares também foram relatados por Tang et al. (2021). No presente estudo, a remoção variou entre - 8,37% e 60,8%. O E2 teve remoção de 100% em uma das coletas e um aumento de 40% no efluente tratado em relação à concentração encontrada no efluente bruto.

A literatura cita alguns métodos que podem ser implementados para que ocorra melhor eficiência de remoção desses compostos como ozonização, cloração, carvão ativado e irradiação ultravioleta (Bilal et al., 2021; Matesun et al., 2024). Na ETE deste estudo, existe um sistema terciário por irradiação ultravioleta que, no entanto, está desativado.

3.3 Análise das concentrações quantificadas nas amostras do rio

Nas amostras do rio (água superficial), a variação ocorreu de forma diferente e estão representadas na Figura 5.

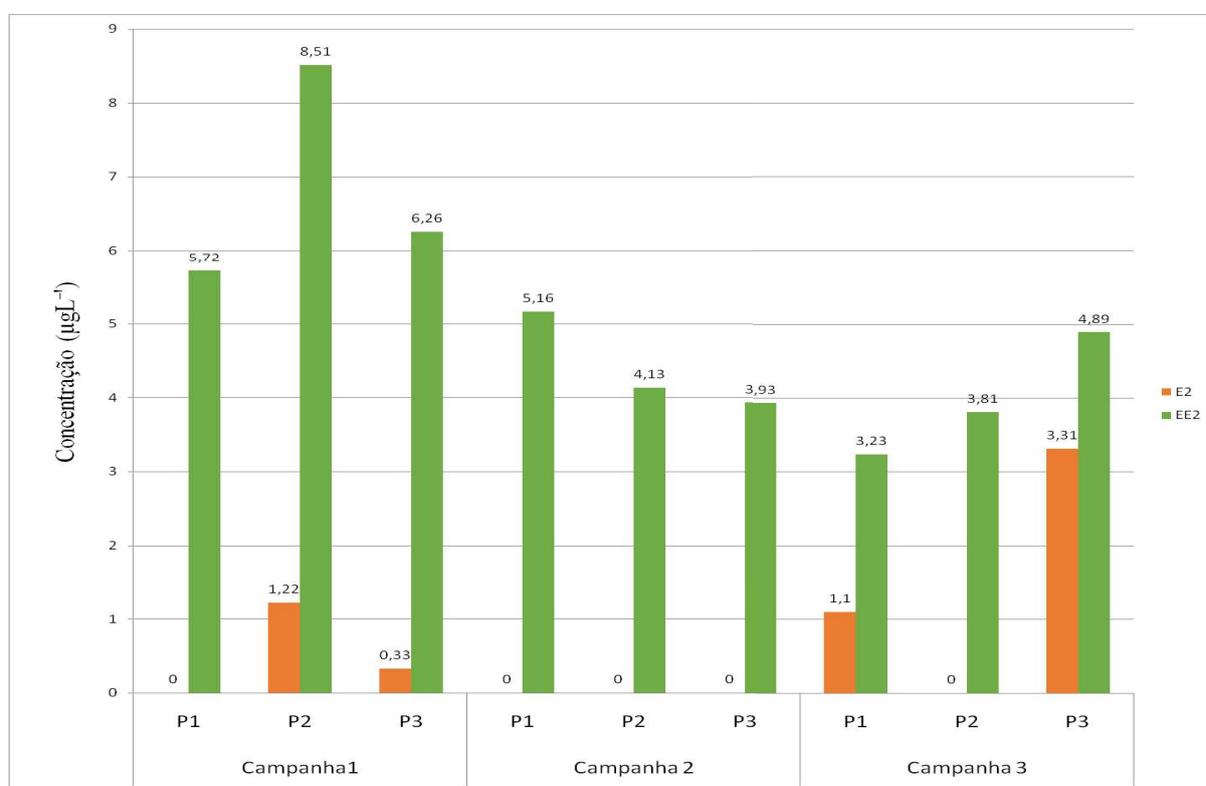


Fig 5 – Concentrações de E2 e EE2 quantificados no corpo hídrico

Observa-se que, em cada campanha, as concentrações de EE2 nos três pontos foram bem próximas. Na primeira campanha, foram encontradas as maiores concentrações desse estrogênio, com destaque para o ponto P2, onde ocorre o descarte do efluente, apresentando a concentração mais elevada entre os três pontos. Na segunda campanha, a maior concentração foi registrada no P1, enquanto na terceira campanha, o P3 apresentou os valores mais altos. Esses dados estão em conformidade com a hidrodinâmica estuarina local, na qual a contaminação pode se dispersar tanto a jusante quanto a montante do ponto de descarte.

A presença de dois estrogênios no efluente do presente estudo indica que esses contaminantes podem estar sendo lançados continuamente no ambiente aquático. Esse fato é corroborado pelas concentrações encontradas nas amostras do rio. Mesmo ocorrendo a diluição quando essas substâncias chegam no rio, o nível das concentrações encontradas no efluente pode oferecer risco elevado para os organismos aquáticos (Jiang et al. 2020), principalmente considerando a alta frequência de detecção de EE2 nas EEEs e ETE.

Corroborando essa ideia, a presença de EE2 em todas as campanhas de amostragem, indica que o descarte do efluente não apenas contribui para o transporte desses contaminantes pelo fluxo do rio, como também sugere que ocorre uma dispersão mais ampla, afetando a qualidade da água em diferentes pontos.

3.4 Comparação das concentrações encontradas com outros estudos

Os resultados deste estudo evidenciam que as concentrações encontradas nos efluentes e nas águas superficiais apresentam risco à biota aquática. As concentrações encontradas no presente estudo são maiores que as relatadas pela maioria dos trabalhos realizados em outras regiões do país e até mesmo em outros países, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3. Concentrações de E1, E2, E3 e EE2 ($\mu\text{g L}^{-1}$) relatadas neste estudo e na literatura

Analito	Água Superficial	Influente	Efluente Tratado	Localização	Referência
E1	<LD	<LQ - 9,32	<LD	Brasil	Presente estudo
	$1,7 \times 10^{-4}$	0,02 - 0,38	$4,7 \times 10^{-4}$ - 0,07	Eslovênia	Grobin et al. 2023
	-	0,51 - 0,78	1×10^{-4} - 0,016	Brasil	Komolafe et al. 2021
	-	0,05	-	Canadá	Sweeney et al., 2021
	-	<LD (0,02)	-	Portugal	Sousa et al., 2020
	-	5,15	5,06	Brasil	Teixeira et al. 2018
	-	3,05	2,08	Brasil	Pessoa et al. 2014
	-	0,87 - 1,38	<LD	Brasil	Froehner et al. 2011
	$5,5 \times 10^{-3}$ - 0,98	-	-	Brasil	Corrêa et al. 2021
	3×10^{-3} a 0,08	-	-	Brasil	Rico et al. 2021
0,012	0,063	0,015	China	Tang et al., 2020	
0,014 - 0,082	-	-	Brasil	Torres et al., 2015	
E2	<LD - 3,31	<LQ - 11,89	<LQ - 0,21	Brasil	Presente estudo
	$1,6 \times 10^{-4}$ - $1,3 \times 10^{-3}$	0,06 - 0,11	$6,3 \times 10^{-3}$ - 0,07	Eslovênia	Grobin et al. 2023
	-	<LD	<LD	Brasil	Komolafe et al. 2021
	-	0,02	-	Canadá	Sweeney et al., 2021
	-	4×10^{-4} - 0,015	-	México	López-Velázquez et al., 2021
	-	<LD ($3,1 \times 10^{-4}$)	-	Portugal	Sousa et al., 2020
	-	7,43	4,79	Brasil	Teixeira et al. 2018
	-	0,77	0,39	Brasil	Pessoa et al. 2014
	-	1,33 - 2,27	0,49 - 0,76	Brasil	Froehner et al. 2011
	$3,5 \times 10^{-3}$ - 0,065	-	-	Brasil	Corrêa et al. 2021
0,023	-	-	Brasil	Cunha et al. 2021	
$7,6 \times 10^{-3}$	0,016	-	China	Tang et al., 2020	
0,090-0,14	-	-	Brasil	Torres et al., 2015	
E3	<LD	<LQ - 9,03	<LD	Brasil	Presente estudo
	3×10^{-5} - $6,1 \times 10^{-4}$	0,08 - 5,19	8×10^{-4} x $2,3 \times 10^{-3}$	Eslovênia	Grobin et al. 2023
	-	0,62 - 1,58	0,012 - 0,064	Brasil	Komolafe et al. 2021
	-	0,033	-	Canadá	Sweeney et al., 2021
	-	5,20	7,7	Brasil	Teixeira et al. 2018
	<LD (0,2)	<LD (0,2)	-	EUA	Berton et al., 2021
	$5,6 \times 10^{-3}$ - 0,99	-	-	Brasil	Corrêa et al. 2021
	0,013 - 0,16	-	-	Brasil	Rico et al. 2021
	$4,3 \times 10^{-3}$	7×10^{-3}	0,067	China	Tang et al., 2020
	0,01	-	-	Brasil	Sposito et al., 2018
EE2	3,23 - 8,51	0,26 - 18,62	1,66 - 14,11	Brasil	Presente estudo
	3×10^{-6} - $5,6 \times 10^{-4}$	<LD	<LD	Eslovênia	Grobin et al. 2023
	-	<LD	<LD	Brasil	Komolafe et al. 2021
	-	$1,3 \times 10^{-3}$ - 0,41	-	México	López-Velázquez et al., 2021
	-	<LD ($2,7 \times 10^{-3}$)	-	Portugal	Sousa et al., 2020
	-	5,69	2,55	Brasil	Teixeira et al. 2018
	-	3,18	0,18	Brasil	Pessoa et al. 2014
	-	0,6 - 1,26	<LD-0,47	Brasil	Froehner et al. 2011
	0,08 - 0,18	-	-	Brasil	Netto et al. 2024
	0,01 - 0,092	-	-	Brasil	Corrêa et al. 2021
	16,1 - 32	-	-	Brasil	Sabino et al. 2021
	0,82	-	-	Brasil	Sousa et al., 2020
	0,038	-	-	Brasil	Sposito et al., 2018
0,024 - 0,48	-	-	Brasil	Torres et al., 2015	

Em estudos realizados no Brasil, a maior concentração reportada de E1, E2, E3 e EE2 foi no estudo de Teixeira et al. (2018), com $5,19 \mu\text{g L}^{-1}$, $7,7 \mu\text{g L}^{-1}$, $5,20 \mu\text{g L}^{-1}$ e $5,69 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Em estudos internacionais, a maior concentração de E1, E2 e E3 foi relatada por Grobin et al. (2023) na Eslovênia, com $<0,38 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,11 \mu\text{g L}^{-1}$ e $5,19 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Já López-Velázquez et al. (2021), no México, detectaram a maior concentração de EE2 ($0,41 \mu\text{g L}^{-1}$). No presente trabalho, foram encontrados valores superiores, concentrações de E1, E2, E3 e EE2 foram de $9,32 \mu\text{g L}^{-1}$, $11,89 \mu\text{g L}^{-1}$, $9,03 \mu\text{g L}^{-1}$ e $18,62 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Já em efluentes, Teixeira et al. (2018), detectaram também as maiores concentrações dentre outros trabalhos, $5,06 \mu\text{g L}^{-1}$, $4,79 \mu\text{g L}^{-1}$, $7,74 \mu\text{g L}^{-1}$ e $2,55 \mu\text{g L}^{-1}$, de E1, E2, E3 e EE2, respectivamente. Em estudos internacionais, a maior concentração de E1, E2 foi relatada por Grobin et al. (2023), com $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$. Já Tang et al. (2020) detectaram a maior concentração de E3 ($0,067 \mu\text{g L}^{-1}$) e López-Velázquez et al. (2021), a maior de EE2 ($0,29 \mu\text{g L}^{-1}$). No presente trabalho, as concentrações foram somente de E2 e EE2 foram de $9,32 \mu\text{g L}^{-1}$, e $14,11 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Teixeira et al. (2018) analisaram amostras de influentes e efluentes de uma ETE localizada na Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL-USP). O sistema utilizado para tratamento é de lodos ativados em bateladas sequenciais. Tang et al. (2020) realizaram sua pesquisa em amostras de influente e efluente de uma ETE municipal e do rio Zhu Jiang localizado no sul da China. O processo de tratamento da ETE é anaeróbio, anóxico e aeróbico. Já López-Velázquez et al. (2021) fizeram coletas em quatro ETES, uma privada e três do serviço municipal. O processo de tratamento utilizado é dividido em: pré-tratamento, tanques de sedimentação (primário), lodos ativados e clarificadores (secundário) e cloração (terciário).

Pessoa et al. (2014) coletaram amostras de 5 estações de tratamento de esgoto (3 com sistema de lagoa de estabilização, 1 com reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) com cloração no final e 1 com lodo ativado) no Ceará, para investigar a presença de avaliou a ocorrência e a eficiência de remoção dos quatro estrogênios. Nos efluentes bruto e tratado, as concentrações detectadas foram $3,05$ e $2,08 \mu\text{g L}^{-1}$ de E1; $0,78$ e $0,40 \mu\text{g L}^{-1}$ de E2; e $3,18$ e $0,18 \mu\text{g L}^{-1}$ de EE2, respectivamente. As ETES com lodo ativado e UASB apresentaram maior eficiência na remoção de EE2 (95%), enquanto a de lagoa de estabilização (semelhante à deste estudo) apresentou remoção de apenas 44%. Contrário a esses resultados, Komolafe et al.

(2021) analisaram amostras nos três tipos de sistema de tratamento, a remoção de E1 e E2 na lagoa de estabilização variou entre 95-99%, enquanto a de lodo ativado foi entre 79-94%. Já com UASB + filtros de gotejamento a variação ocorreu entre 89-95%.

As concentrações encontradas no rio são mais elevadas quando comparadas com diversos trabalhos. Netto et al. (2024) detectaram 0,08 - 0,12 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2 em águas superficiais. De acordo com esses autores, em países como França, Alemanha, Itália e Suécia a concentração de EE2 tem variado entre 9×10^{-3} e 0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$. Corrêa et al. (2021) analisaram 60 amostras de águas superficiais da bacia do rio Paraopeba, Minas Gerais e encontraram concentrações de E1 em 45% das amostras, E2 em 48%, E3 em 45% EE2 em 15%, das amostras. A variação ocorreu na faixa de 0,056 - 0,98 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,0035 - 0,065 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,99 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,010 - 0,098 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A maior concentração relatada foi no trabalho de Sabino et al. (2021), que analisaram a amostra do sistema lagunar de Itaipu-Piratininga, ambiente costeiro de Niterói, entre 16,1 e 32 $\mu\text{g L}^{-1}$ de EE2.

Na Eslovênia, Grobin et al. (2024) investigaram a ocorrência ambiental, o destino e os riscos de 25 desreguladores endócrinos, entre eles os quatro estrogênios em ETE e em águas superficiais. Neste último, encontraram concentrações dos quatro analitos a faixa de concentração variou entre $1,7 \times 10^{-4}$ e 2×10^{-3} $\mu\text{g L}^{-1}$ de E1, $1,6 \times 10^{-4}$ e $1,3 \times 10^{-3}$ e 3×10^{-6} $\mu\text{g L}^{-1}$ de E2, 3×10^{-5} e $6,1 \times 10^{-4}$ $\mu\text{g L}^{-1}$ de E1, e $5,6 \times 10^{-4}$ de EE2. Já Tang et al. (2021), em sua revisão de literatura, relataram que países como Argentina, Portugal e China, detectaram EE2 em águas superficiais, com concentrações de 0,043 $\mu\text{g L}^{-1}$, 0,102 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 17,1 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

3.5 Avaliação de risco ecológico e toxicidade

A avaliação de risco ecológico identifica quais concentrações representam maiores riscos ao ecossistema aquático local. Neste trabalho, para avaliar os riscos dos contaminantes presentes nas amostras do rio, foram consideradas as concentrações detectadas, com ênfase na potencial toxicidade para os organismos aquáticos e ecossistema limítrofe.

Os dados de toxicidade aguda para algas, dafnias e peixes, bem como o cálculo de quociente de risco são apresentados no Apêndice IV. Nas figuras 5 e 6, são apresentados os resultados do RQ para os três organismos.

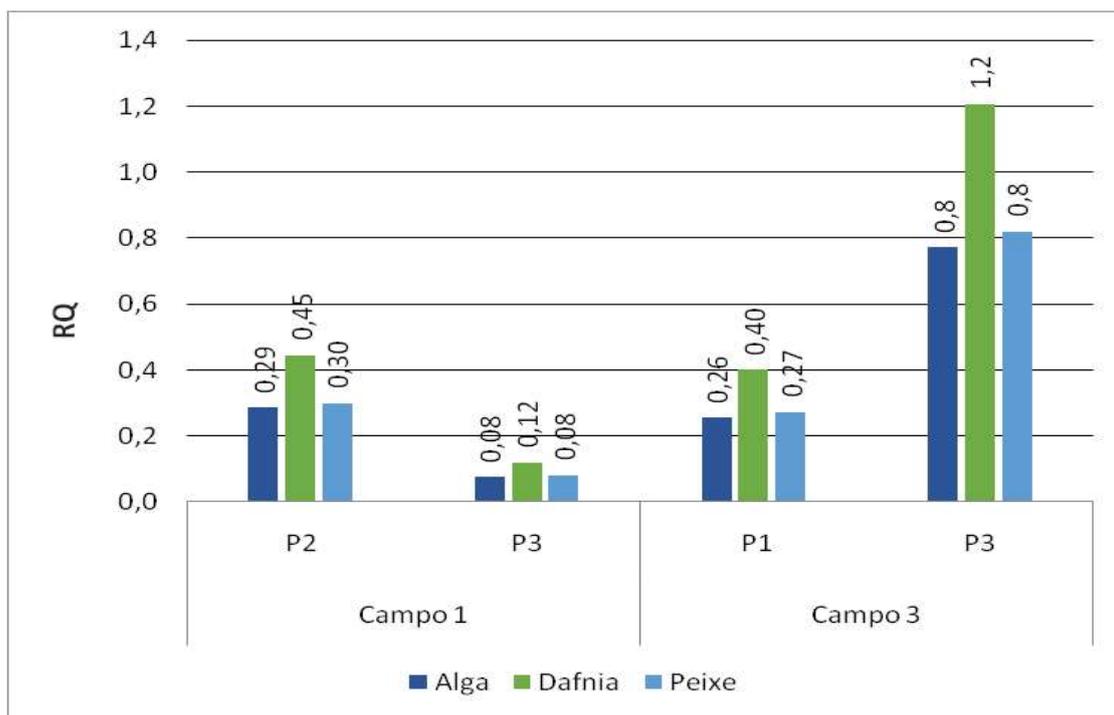


Fig 6. Gráfico de avaliação do risco ecológico de E2 para Alga, Dafnia e Peixe

$0.01 \leq RQ \leq 0.1$ = risco baixo ; $0,1 < RQ < 1$ = risco moderado; $RQ > 1$ = risco alto

As concentrações de E2 teve o $RQ < 0,1$ e $RQ < 1$ na campanha 1, oferecendo risco baixo a moderado para os três organismos. Na campanha 3, $RQ < 1$ no P1, com risco moderado e no P3, $RQ < 1$ e $RQ > 1$, com risco moderado para alga e peixe e risco alto para Dafnia.

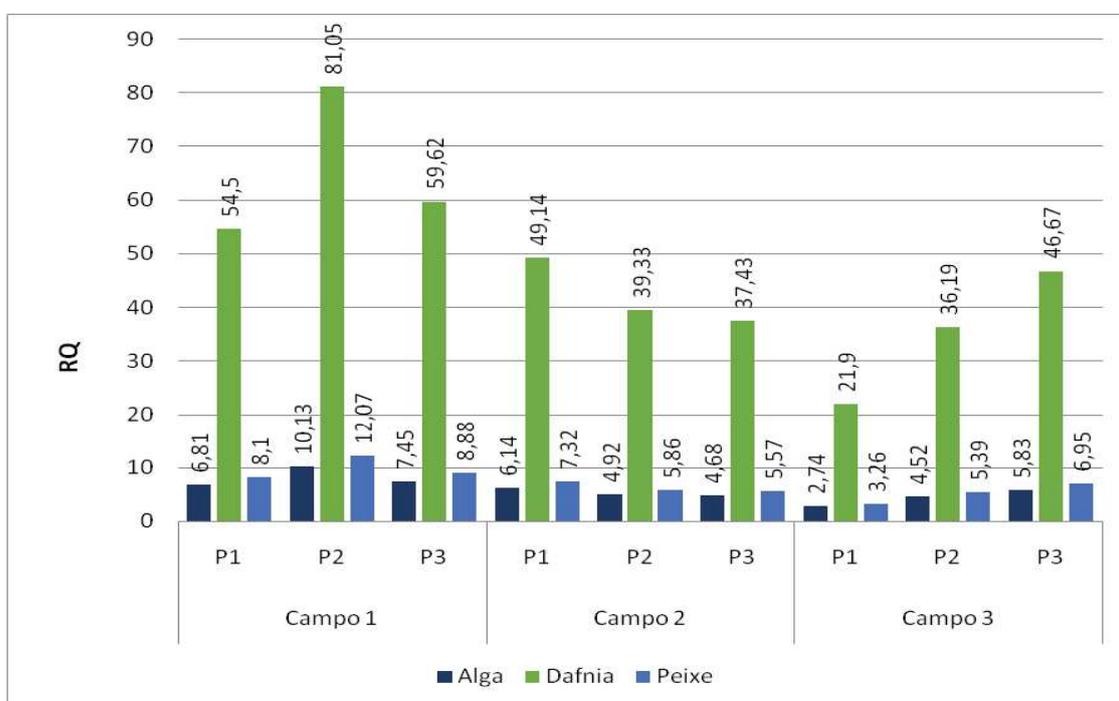


Fig 7. Gráfico de avaliação do risco ecológico de EE2 para Alga, Dafnia e Peixe

$0.01 \leq RQ \leq 0.1$ = risco baixo ; $0,1 < RQ < 1$ = risco moderado; $RQ > 1$ = risco alto

Já as concentrações encontradas de EE2 apresentam alto risco ($RQ > 1$) para os três organismos em todos os pontos amostrais (Figura 6). O risco é mais elevado para dáfnia, na sequência para peixes e algas. O risco relacionado à concentração encontrada de EE2 é bastante preocupante, dado sua potencial persistência devido à sua característica lipofílica ($\log K_{ow}$ de 3,67– 4,15) e que pode acarretar em bioacumulação nos organismos aderindo aos lipídios. Em peixes pode afetar homeostase natural, como sistema antioxidante e alterações comportamentais como ansiedade, estresse e problemas na memória (Tamagno et al., 2022).

O EE2 bioacumula no plasma dos peixes e concentrações abaixo de $0,001 \mu\text{gL}^{-1}$ estimularam a síntese VTG (Ojogoro et al. 2021). Em outros trabalhos, intersexo e inversão de sexo foram observados em peixes zebras (*Danio Redio*) jovens. A feminização também ocorreu em peixes expostos à concentração de $0,1 \mu\text{gL}^{-1}$ de E2 de 21 a 42 dias após a fertilização, durante o período sexual (Santos, Luzio e Coimbra et al. 2017; Dang e Kienzler, 2019; Torres et al. 2021).

A exposição a EE2 pode ocasionar alterações bioquímicas que estão relacionadas a alterações comportamentais, como ansiedade, agressividade e memória em peixe zebra. Por meio de testes, o efeito ansiolítico foi observado, reduzindo a ansiedade que ajuda a identificar situações perigosas, podendo prejudicar a reação anti-predatória de peixes e como consequência ter reação mais lenta quando atacado por um predador, comprometendo a capacidade de fuga, aumentando o risco de predação. Devido à bioacumulação das substâncias, os predadores são mais afetados com os efeitos, do que os que são diretamente expostos (Tang et al., 2021; Tamagno et al. 2022).

Li et al. (2023) elucidaram que a bioacumulação em organismos aquáticos pode ocorrer por meio da ingestão contínua de organismos bentônicos expostos a estrogênios, afetando níveis tróficos mais altos, inclusive podendo chegar até mesmo aos humanos através do consumo de organismos contaminados. Além disso, estudos indicam que a presença de estrogênio em água de rio pode comprometer a sobrevivência das populações de peixes selvagens (Marlatt et al. 2022; Zhang et al. 2024).

As concentrações encontradas no efluente tratado também podem ser consideradas para avaliação do risco ecológico. Apesar de ocorrer diluição ao serem descartadas, concentrações elevadas estão sendo inseridas constantemente no rio, tendo em vista que o lançamento do efluente é contínuo, 24 horas por dia sem intervalo de dias, elevando assim o risco à biota.

Outro ponto importante a ser avaliado são as concentrações presentes no influente, considerando que pode ocorrer o descarte de esgoto clandestino em ambientes aquáticos, representando uma ameaça à saúde do ecossistema aquático.

4. CONCLUSÃO

Por meio da determinação dos hormônios estrogênicos naturais E1, E2, E3 e EE2, foi possível confirmar a presença desses compostos nas amostras de esgoto, bem como sua remoção parcial ou total durante o tratamento. Observou-se, ainda, que as concentrações encontradas neste estudo foram superiores às relatadas por outros trabalhos, mesmo considerando variações climáticas entre as regiões analisadas.

A presença de E2 e EE2 em, respectivamente, 60% e 100% das amostras dos efluentes e do rio receptor confirma a baixa eficiência de remoção desses compostos durante o tratamento na ETE. Esses resultados evidenciam a influência das atividades antrópicas sobre o ambiente aquático. No caso do EE2, os impactos à biota são potencializados por sua ação como desregulador endócrino. A confirmação da presença desses hormônios também pode indicar a ocorrência de outros contaminantes, ampliando os riscos ao ecossistema aquático, especialmente diante dos processos de bioacumulação e biomagnificação ao longo dos níveis tróficos.

A avaliação de risco ambiental realizada neste estudo revelou que as concentrações de E2 representam risco baixo a alto e as de EE2 indicam risco elevado para organismos de três níveis tróficos. Considerando que o rio Buranhém deságua no mar e que há consumo de diversas espécies aquáticas na região, esses achados reforçam a vulnerabilidade da biodiversidade local e os potenciais riscos à saúde humana.

Diante desses resultados, torna-se evidente a necessidade de adoção de medidas mitigadoras que reduzam a liberação desses contaminantes no ambiente, por meio da substituição ou inserção de etapas complementares no tratamento. Destaca-se que a ETE de Porto Seguro possui um sistema terciário por radiação ultravioleta atualmente desativado, cuja reativação pode representar uma alternativa viável para reduzir as concentrações desses compostos e de outros contaminantes emergentes no efluente tratado.

Ressalta-se, no entanto, que a ETE representa apenas uma das possíveis fontes de contaminação do ecossistema aquático. Assim, torna-se imprescindível implementar medidas preventivas e estratégias de monitoramento contínuo com o objetivo de identificar e mitigar outras fontes potenciais de poluição.

Este estudo reforça a necessidade de desenvolvimento e implementação de políticas públicas específicas para contaminantes emergentes, especialmente desreguladores endócrinos, contendo limites máximos permitidos para esses compostos em efluentes tratados e em águas

superficiais. Além disso, é essencial a implementação de tecnologias avançadas no processo de tratamento, fiscalização e criação de programas de educação ambiental voltadas para conscientização quanto ao descarte. A criação de uma política nacional voltada ao controle de contaminantes emergentes pode garantir a proteção dos ecossistemas aquáticos e da saúde humana, sobretudo em regiões ambientalmente sensíveis e economicamente dependentes da qualidade dos recursos hídricos, como o município de Porto Seguro.

5. PERSPECTIVAS FUTURAS

Compartilhar os dados com a Embasa e órgão responsáveis, com o objetivo de conscientizar para que o tratamento terciário (radiação ultravioleta) seja reativado. Essa seria uma provável solução para melhor eficiência na remoção desses compostos.

Os dados serão compartilhados com os órgãos responsáveis, visando contribuir para uma possível regulamentação. Inclusive com o Poder Legislativo, para reforçar a necessidade de aprovação do Projeto de Lei n.4541/2020, que “Dispõe sobre o controle da concentração de estrogênio nos efluentes das estações de tratamento de esgoto e na água de abastecimento público”, que está em tramitação desde 2020.

REFERÊNCIAS

- Adeel, M, Song, X, Wang, Y, Francis, D, Yang, Y (2017) Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. *Environment International*, 99, 107–119. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.010>
- Alamino, DA, Silva, DCV (2021) Riscos ambientais e para saúde humana da liberação de compostos estrogênicos residuais em ambientes aquáticos. *Recurso Água*, p 60 DOI: 10.4322/978-65-86819-07-6-03
- Almazrouei B, Islyem D, Alskafi F, Catacutan MK, Amna R, Nasrat S, Sizirici B, Yildiz I. (2023) Steroid hormones in wastewater: Sources, treatments, environmental risks, and regulations. *Emerging Contaminants*. 9(2):100210. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2023.100210>
- Almeida Â, Silva MG, Soares AMVM, Freitas R. (2020). Concentrations levels and effects of 17 α -ethinylestradiol in freshwater and marine waters and bivalves: A review. *Environmental Research*. 185:109316. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109316>
- Alves M, Pereira A, Sanson A, Aquino S. (2023) Ocorrência de fármacos e desreguladores endócrinos em mananciais de abastecimento de água no Brasil. *Cadernos Técnicos Engenharia Sanitária e Ambiental*. 3:95–103. <https://doi.org/10.5327/276455760303010>
- Amaral, M, Ricce, B, Madeira, A, Marinho, BMA, Figueiró, AMJ (2019) Avaliação da biodegradabilidade e ação de efeitos inibitórios associados à digestão anaeróbia de fármacos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 30., Natal, Anais.
- Articulação Ciência Na Bahia. Biodiversidade: contribuições para o desenvolvimento sustentável da Bahia. Salvador: GT Biodiversidade/ACB, 2022. https://cienciasbahia.org.br/webinarios/wp-content/uploads/2022/05/acb_GT_biodiversidade.pdf. Acessado em 27 de maio de 2025

Aquino, SF de , Brandt, EMF, Chernicharo, CA de L (2013) Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. *Engenharia Sanitaria E Ambiental*, 18(3), 187–204.

<https://doi.org/10.1590/S1413-41522013000300002>

Bahia (2014) Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais (SEI).

<http://www.portalseibahia.saeb.ba.gov.br/gestao-de-documentos>. Acessado em 08 de setembro de 2023

Bahia (2021) Plano Regional de Saneamento Básico da Microrregião do Extremo Sul da Bahia. Secretaria de Infraestrutura Hídrica e Saneamento do Estado (SIHS), Salvador, BA, Brasil.

Berton, P, Siraj, N, Das, S, de Rooy, S, Wuilloud, RG, Warner, IM (2021). Efficient Low-Cost Procedure for Microextraction of Estrogen from Environmental Water Using Magnetic Ionic Liquids. *Molecules*, 26(1), 32. <https://doi.org/10.3390/molecules26010032>

Bila, DM, Dezotti, M (2003) Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, 26(4), 523–530. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000400015>

Bila, DM, Dezotti, M (2007) Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e conseqüências. *Química Nova*, 30(3), 651–666. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300027>

Bilal, M, & Iqbal, HMN (2019) Persistence and impact of steroidal estrogens on the environment and their laccase-assisted removal. *Science of The Total Environment*. 690, 447–459. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.025>

Bilal, M, Barceló, D, Iqbal, HMN (2021) Occurrence, environmental fate, ecological issues, and redefining of endocrine disruptive estrogens in water resources. *Science of the Total Environment*. 800, 149635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149635>

Brasil. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (2017) RDC nº 166, de 24 de julho de 2017. Ministério da Saúde. *Diário Oficial da União*, n. 141, jul. 2017.

http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401. Acessado em 28 de agosto de 2023

Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (2005) Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. <http://conama.mma.gov.br/conama357>. Acessado em 1 de junho de 2023

Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (2011) Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. <http://conama.mma.gov.br/conama430>. Acessado em 1 de junho de 2023

Brasil. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (2024) Panorama. <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ba/porto-seguro/panorama>. Acessado em 15 de setembro de 2024

Brasil. Sistema Nacional de Informações em Saneamento Básico (SNISA). www.snis.gov.br. Acessado em 13 de agosto 2024

Chagas, FWC, Mangas, MSF, Silva, JG (2023) Determinação de contaminantes emergentes em amostras de água no Brasil Por Técnicas Voltamétricas: revisão da literatura. *Revista Virtual de Química*, 15(1), 92–121. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20220100>

Corrêa, JMM, Sanson, AL, Machado, CF, Aquino, SF, Afonso, RJCF (2021). Occurrence of contaminants of emerging concern in surface waters from Paraopeba River Basin in Brazil: seasonal changes and risk assessment. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 30242–30254. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12787-z>

Cunha, DL da, Silva, SMCda, Bila, DM, Oliveira, JL da M, Sarcinelli, P de N, Larentis, AL (2016) Regulamentação do estrogênio sintético 17 α -etinilestradiol em matrizes aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil. *Cadernos De Saúde Pública*, 32(3), e00056715. <https://doi.org/10.1590/0102-311X00056715>

Dang Z, Kienzler A (2019) Changes in fish sex ratio as a basis for regulating endocrine disruptors. *Environment International* 130:104928. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104928>

Durcik, M, Grobin, A, Roškar, R, Trontelj, J, & Peterlin Mašič, L (2023) Estrogenic potency of endocrine disrupting chemicals and their mixtures detected in environmental waters and wastewaters. *Chemosphere*, 330, 138712. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138712>

Farto, CD, Athayde Júnior, GB, Sena, RF, Rosenhaim, R (2021). Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 – Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. *Revista de Gestão de Água da América Latina*, 18, e6.

<https://doi.org/10.21168/reg.a.v18e6>

Filgueiras, MV, Pires, NO, Neto, JM, Costalonga, LG, Santos, JPE dos, Leite, MA, Corrêa, LM, Otênio, MH, Bottrel, SEC, Pereira, R de O (2022). Avaliação da atividade estrogênica em efluente da pecuária leiteira: fase sólida e líquida. *Revista Eletrônica De Gestão E Tecnologias Ambientais*, 9(3), 191–202. <https://doi.org/10.9771/gesta.v9i3.47003>

Froehner, S, Piccioni, W, Machado, KS, Aisse, M (2011). Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 216(1–4), 463–471. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0545-3>

Gavrilescu M, Demnerová K, Aamand J, Agathos S, Fava F (2015) Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnol* 32(1):147–156. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.01.001>

Ghiselli G, Jardim WF (2007) Interferentes endócrinos no ambiente. *Quim Nova* 30(3):695–706. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300032>

Leão Gil M, Melgaço S, Lima da Cunha D, Maia Bila D, Monteiro da Fonseca E (2023) Contaminantes emergentes e indicadores de contaminação em ambientes costeiros brasileiros: ocorrência, distribuição geográfica e procedimentos analíticos utilizados. *Pesqui Geociênc* 50(2):e131523. <https://doi.org/10.22456/1807-9806.131523>

Grobin A, Roškar R, Trontelj J (2024) The environmental occurrence, fate, and risks of 25 endocrine disruptors in Slovenian waters. *Sci Total Environ* 906:167245. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167245>

Hansen P-D (2007) Risk assessment of emerging contaminants in aquatic systems. *TrAC Trends Anal Chem* 26:1095–1099. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.10.001>

Herrmann A, Costa AB, Martinhuk NG, Armas RD (2023) Utilização de bactérias como alternativa para biodegradação dos desreguladores endócrinos 17 beta-estradiol e 17 alfa-etinilestradiol. *Epitaya E-Books* 1(27):163–174.

<https://doi.org/10.47879/ed.ep.2023670p163>

Ide A, Osawa RA, Marcante L, Costa Pereira JL, Azevedo JCR (2017) Occurrence of pharmaceutical products, female sex hormones and caffeine in a subtropical region in Brazil. *Clean Soil Air Water* 45:1600437. <https://doi.org/10.1002/clen.201700334>

Ilyas H, Van Hullebusch ED (2020) A review on the occurrence, fate and removal of steroidal hormones during treatment with different types of constructed wetlands. *J Environ Chem Eng* 8(3):103793. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103793>

INEMA (Instituto do Meio Ambiente e Recursos Hídricos). SRPGA dos Rios dos Frades, Buranhém e Santo Antônio. 2014. Available at: http://www.inema.ba.gov.br/wp-content/files/Relatrio_Rio_dos_Frades_C3_2014.pdf. Acessado em 19 de julho de 2023

INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia). Orientações sobre validação de métodos analíticos: documento de caráter orientativo. DOQ-CGCRE-008, Revisão 09. Rio de Janeiro: Inmetro; 2020.

Jiang R, Liu J, Huang B, Wang X, Luan T, Yuan K (2020) Assessment of the potential ecological risk of residual endocrine-disrupting chemicals from wastewater treatment plants. *Sci Total Environ* 714:136689. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136689>

Koerich P, Gilson IK, Vieira MG, Barbosa SC, Silva MRV, Prime EG, Radunz AL, Cabrera LC (2021) Determinação de contaminantes emergentes no Rio Lontra (Salto do Lontra-Paraná). *Biodiversidade* 20:106–121.

Komolafe O, Mroziak W, Dolfing J, Acharya K, Vassalle L, Mota CR, Davenport R (2021) Occurrence and removal of micropollutants in full-scale aerobic, anaerobic and facultative wastewater treatment plants in Brazil. *J Environ Manage* 287:112286. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112286>

Li Y, Wang J, Lin C, Wang A, He M, Liu X, Ouyang W (2023) Socioeconomic and seasonal effects on spatiotemporal trends in estrogen occurrence and ecological risk within a river across low-urbanized and high-urbanized landscapes. *Environ Int* 180:108246. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.108246>

Lopes, LG, Marchi, MRR, Souza, JBG, Moura, JA, Lorenzon, CS, Cruz, C, & Amaral, LA (2010). Estrogênios em águas naturais e tratadas da região de Jaboticabal - São Paulo. *Química Nova*, 33(3), 639–643. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000300029>

López-Velázquez K, Guzmán-Mar JL, Saldarriaga-Noreña HA, Murillo-Tovar MA, Hinojosa-Reyes L, Villanueva-Rodríguez M (2021) Occurrence and seasonal distribution of five selected endocrine-disrupting compounds in wastewater treatment plants of the Metropolitan Area of Monterrey, Mexico: The role of water quality parameters. *Environ Pollut* 269:116223. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116223>

Marlatt VL, Bayen S, Castaneda-Cortès D, Delbès G, Grigorova P, Langlois VS, Martyniuk CJ, Metcalfe CD, Parent L, Rwigemera A, Thomson P, Van Der Kraak G (2022) Impacts of endocrine disrupting chemicals on reproduction in wildlife and humans. *Environ Res* 208:112584. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112584>

Marson EO, Paniagua CES, Gomes Júnior O, Gonçalves BR, Silva VM, Ricardo IA, Starling MCV, Amorim CC, Trovó AG (2022) A review toward contaminants of emerging concern in Brazil: Occurrence, impact and their degradation by advanced oxidation process in aquatic matrices. *Sci Total Environ* 836:155605. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155605>

Matesun J, Petrik L, Musvoto E, Ayinde W, Ikumi D (2024) Limitations of wastewater treatment plants in removing trace anthropogenic biomarkers and future directions: A review. *Ecotoxicol Environ Saf* 281:116610. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2024.116610>

Montagner CC, Vidal C, Acayaba RD (2017) Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Quím Nova* 40(9):1094–1110. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>

Nascimento MM, Rocha GÓ, Andrade JB (2019) Simple and effective dispersive micro-solid phase extraction procedure for simultaneous determination of polycyclic aromatic compounds in fresh and marine waters. *Talanta* 204:776–791. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.061>

Netto PT, Machado MC, Mafra Júnior LL, Martins CC (2024) Validação de método analítico para quantificação dos estrógenos naturais (E1, E2 e E3) e sintético (EE2) em água superficial e material particulado em suspensão de um estuário subtropical do Atlântico Sul, Brasil.

Quím Nova 47(9):e20240057. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20240057>

Ojoghero JO, Scrimshaw MD, Sumpter JP (2021) Steroid hormones in the aquatic environment. *Sci Total Environ* 792:148306. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148306>

Oliveira, M. S., Grigório, A. C. S., & Fernandes, B. R. (2024). Análise comparativa do balanço hídrico nos municípios de Porto Seguro (Bahia) e Viçosa (Minas Gerais). *Holos Environment*, 24(2), 90–98. <https://doi.org/10.14295/holos.v24i2.12491>

ONU – Organização das Nações Unidas. Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. 2015. <https://brasil.un.org/>. Acesso em 25 de agosto de 2024

Pessoa GP, Souza NC, Vidal CB, Alves JAC, Firmino PIM, Nascimento RF, dos Santos AB (2014) Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. *Sci Total Environ* 490:288–295. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.008>

Prefeitura de Porto Seguro. Crescimento do turismo em Porto Seguro cresce 17% em janeiro de 2025, superando 2024. Prefeitura Municipal de Porto Seguro.

<https://www.portoseguro.ba.gov.br/noticia/crescimento-turismo-em-porto-seguro-cresce-17-em-janeiro-de-2025-superando-2024>. Acessado em 23 de junho de 2025

Quadra GR, Li Z, Barros N, Roland F, Sobek A (2021) Micropollutants in four Brazilian water reservoirs. *Limnologia* 90:125902. <https://doi.org/10.1016/j.limno.2021.125902>

Rechsteiner D, Wettstein FE, Warren BP, Vermeirssen ELM, Simon E, Schneider MK, Hollender J, Bucheli TD (2020) Natural estrogens in surface waters of a catchment with intensive livestock farming in Switzerland. *Environ Sci Process Impacts* 22(11):2244–2255. <https://doi.org/10.1039/D0EM00323A>

Renganathan J, SIUH S, Ramakrishnan K, Ravichandran MK, Philip L (2021)

Spatio-temporal distribution of pharmaceutically active compounds in the River Cauvery and its tributaries, South India. *Sci Total Environ* 800:149340.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149340>

Rezende AT, Mounteer AH (2023) Ecological risk assessment of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in Brazilian surface waters. *Environ Pollut* 338:122628. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122628>

Ribani M, Bottoli CBG, Collins CH, Jardim ICSF, Melo LFC (2004) Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quím Nova* 27(5):771–780. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>

Sabino JA, de Sá Salomão AL, de Oliveira Muniz Cunha PM, et al. (2021) Occurrence of organic micropollutants in an urbanized sub-basin and ecological risk assessment. *Ecotoxicology* 30:130–141. <https://doi.org/10.1007/s10646-020-02304-2>

Sanches Filho P, Coll J, Silva G, Amaral M, Hackbart H, Fusinato M, Arsand D, Cunha M (2024) Development of a SPE/GC/MS method for simultaneous determination of UV filters (Oxybenzone and Octocrylene) and hormones (Estrone, Beta-Estradiol, and Estriol) in aqueous matrices. *Microchem J* 198:110143. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.110143>

Santos ACA, Schiavetti A, Viana BF, Faria D, Campos L, Roque N, Carvalho CAL (2022) Biodiversidade na Bahia: Contribuições para o desenvolvimento sustentável da Bahia. *Ciências Bahia*. https://cienciasbahia.org.br/webinarios/wp-content/uploads/2022/05/acb_GT_biodiversidade.pdf. Acessado em 27 de janeiro de 2025

Santos D, Luzio A, Coimbra AM (2017) Zebrafish sex differentiation and gonad development: A review on the impact of environmental factors. *Aquat Toxicol* 191:141–163. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2017.08.005>

Sathishkumar P, Meena RAA, Palanisami T, Ashokkumar V, Palvannan T, Gu FL (2020) Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota – a review. *Sci Total Environ* 698:134057. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134057>

Sathishkumar P, Mohan K, Meena RAA, Balasubramanian M, Chitra L, Ganesan AR, Palvannan T, Brar SK, Gu FL (2021) Hazardous impact of diclofenac on mammalian system: Mitigation strategy through green remediation approach. *J Hazard Mater* 419:126135. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126135>

Sauvé S, Desrosiers M (2014) A review of what is an emerging contaminant. *Chem Cent J* 8(1):15. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-8-15>

Sharma BM, Bečanová J, Scheringer M, Sharma A, Bharat GK, Whitehead PG, Klánová J, Nizzetto L (2019) Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India. *Sci Total Environ* 646:1459–1467. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.235>

Silva AQ, Abessa DMS (2019) Toxicity of three emerging contaminants to non-target marine organisms. *Environ Sci Pollut Res* 26:18354–18364. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05151-9>

Silva GMF, Zanchi FB, Silva JBL, Bernardes MEC (2021) Disponibilidade hídrica de uma bacia hidrográfica no sul da Bahia. *Rev Bras Geogr Fís* 14(3):1597–1611. <https://doi.org/10.26848/rbgf.v14.3.p1597-1611>

Sodré FF (2012) Interferentes endócrinos como contaminantes de preocupação emergente: uma questão de saúde pública. *Artigos Temáticos do AQQUA* 1:1–8.

Sodré F, Dutra P, dos Santos V (2018) Pharmaceuticals and personal care products as emerging micropollutants in Brazilian surface waters: A preliminary snapshot on environmental contamination and risks. *Eclética Quím J* 43:22–34. <https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v43.1SI.2018.p22-34>

Sousa ÉML, Dias RAS, Sousa ER, Brito NM, Freitas AS, Silva GS, Silva LK, Lima DLD, Esteves VI, Silva GS (2020) Determination of three estrogens in environmental water samples using dispersive liquid-liquid microextraction by high-performance liquid chromatography and fluorescence detector. *Water Air Soil Pollut* 231:172. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04552-8>

Souza CC, Aquino SF, Silva SQ (2020) Ensaios toxicológicos aplicados à análise de águas contaminadas por fármacos. *Eng Sanit Ambient* 25(2):217–228. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522020183632>

Souza DN, Munteer AH, Arcanjo GS (2024) Estrogenic compounds in drinking water: A systematic review and risk analysis. *Chemosphere* 360:142463.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142463>

Sposito JCV, Montagner CC, Casado M, Navarro-Martín L, Solórzano JCJ, Piña B, Grisolia AB (2018) Emerging contaminants in Brazilian rivers: Occurrence and effects on gene expression in zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Chemosphere* 209:696–704.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.046>

Starling MCVM, Amorim CC, Leão MMD (2019) Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. *J Hazard Mater* 372:17–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>

Stroski KM, Luong KH, Challis JK, Chaves-Barquero LG, Hanson ML, Wong CS (2020) Wastewater sources of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) and pharmaceuticals in four Canadian Arctic communities. *Sci Total Environ* 708:134494.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134494>

Tamagno WA, Alves C, Vanin AP, Bilibio D, Varela ACC, Mozzato MT, Barcellos LJG (2022) Dietary transference of 17 α -ethinylestradiol changes the biochemical and behavioral biomarkers in adult zebrafish (*Danio rerio*). *Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol* 262:109472. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2022.109472>

Tang Z, Liu ZH, Wang H, Dang Z, Yin H, Zhou Y, Liu Y (2020) Trace determination of eleven natural estrogens and insights from their occurrence in a municipal wastewater treatment plant and river water. *Water Res* 182:115976.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115976>

Tang Z, Liu ZH, Wang H, Dang Z, Liu Y (2021) A review of 17 α -ethinylestradiol (EE2) in surface water across 32 countries: Sources, concentrations, and potential estrogenic effects. *J Environ Manage* 292:112804. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112804>

Tapper MA, Kolanczyk RC, LaLone CA, Denny JS, Ankley GT (2020) Conversion of Estrone to 17 β -Estradiol: A potential confounding factor in assessing risks of environmental estrogens to fish. *Environ Toxicol Chem* 39(10):2028–2040. <https://doi.org/10.1002/etc.4828>

Teixeira RB, Marques CA, Carvalho NR, Gomes LET, Silva FT, Paiva TCB (2018) Determinação de hormônios estrogênicos em esgoto bruto e efluente de uma estação descentralizada de tratamento por lodos ativados. *Rev Ambient Água* 13(2):e2059. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2059>

Torres NH, Aguiar MM, Ferreira LFR, et al. (2015) Detection of hormones in surface and drinking water in Brazil by LC-ESI-MS/MS and ecotoxicological assessment with *Daphnia magna*. *Environ Monit Assess* 187:379. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4626-z>

Torres NH, Santos GdOS, Ferreira LFR, Américo-Pinheiro JH, Eguiluz KIB, Salazar-Banda GR (2021) Environmental aspects of hormones estriol, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol: Electrochemical processes as next-generation technologies for their removal in water matrices. *Chemosphere* 267:128888. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128888>

União Europeia. (2016). Regulamento (UE) 2016/266 da Comissão, de 7 de dezembro de 2015. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX%3A32016R0266>. Acessado em 25 de junho de 2024

União Europeia. (2016). Regulamento (UE) 2016/266 da Comissão, de 7 de dezembro de 2015. Bruxelas: Jornal Oficial da União Europeia.

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX%3A32016R0266>

Unnikrishan A, Khalid NK, Rayaroth MP, Thomas S, Nazim A, Aravindakumar CT, Aravind UK (2024) Occurrence and distribution of steroid hormones (estrogen) and other contaminants of emerging concern in a south Indian water body. *Chemosphere*. 351:141124. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141124>

USEPA – United States Environmental Protection Agency. (1992). Framework for ecological risk assessment (EPA/630/R-92/001). Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. (2008). Aquatic life criteria for contaminants of emerging concern – Part I – General challenges and recommendations. EPA/822/R-08/003.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. (2008). Aquatic life criteria for contaminants of emerging concern – Part I: General challenges and recommendations. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. (2016). OCSPP 850.1010 Aquatic Invertebrate Acute Toxicity Test, Freshwater Daphnids. <https://www.epa.gov/test-guidelines-pesticides-and-toxic-substances/series-850-ecological-effects-test-guidelines>. Acessado em 25 de junho de 2024

USEPA – United States Environmental Protection Agency. (2024). What is Endocrine Disruption?. <https://www.epa.gov/endocrine-disruption/what-endocrine-disruption#chemicals>. Acessado em 25 de junho de 2024

USGS – United States Geological Survey. (2020). National field manual for the collection of water-quality data. Reston, VA: U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. <https://pubs.usgs.gov/twri/>. Acessado em 25 de junho de 2024

Von Der Ohe PC, Dulio V, Slobodnik J, De Deckere E, Kühne R, Ebert RU, Ginebreda A, De Cooman W, Schüürmann G, Brack W (2011) A new risk assessment approach for the prioritization of 500 classical and emerging organic microcontaminants as potential river basin specific pollutants under the European Water Framework Directive. *Sci Total Environ* 409(11):2064–2077. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.054>

Wan YP, Chai BW, Wei Q, Hayat W, Dang Z, Liu ZH (2022) 17 α -ethynylestradiol and its two main conjugates in seven municipal wastewater treatment plants: Analytical method, their occurrence, removal and risk evaluation. *Sci Total Environ.* 15;812:152489. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152489>

Yang H, Lu G, Yan Z, Liu J, Dong H, Jiang R, Zhou R, Zhang P, Sun Y, Nkoom M (2019) Occurrence, spatial-temporal distribution and ecological risks of pharmaceuticals and personal care products response to water diversion across the rivers in Nanjing, China. *Environ Pollut* 255(Part 1):113132. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113132>

Yang Y, Chen Z, Zhang J, Wu S, Yang L, Chen L, Shao Y (2021) The challenge of micropollutants in surface water of the Yangtze River. *Sci Total Environ* 780:146537. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146537>

Younes HA, Santos ACB, Ferreira SG, Souza MJ (2018) Detection, ecological risk assessment and removal efficiency of diclofenac and caffeine in wastewater treatment plant. IOP Conf Ser Mater Sci Eng 464(1):012001.

<https://doi.org/10.1088/1757-899X/464/1/012001>

Zhang J, Liu ZH, Wu JL, Ding YT, Ma QG, Hayat W, Liu Y, Wang PJ, Dang Z, Rittmann BR (2024) Deconjugation potentials of natural estrogen conjugates in sewage and wastewater treatment plant: New insights from model prediction and on-site investigations. Sci Total Environ 926:172071. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172071>

Zhao X, Qiu W, Zheng Y, Xiong J, Gao C, Hu S (2019) Occurrence, distribution, bioaccumulation, and ecological risk of bisphenol analogues, parabens and their metabolites in the Pearl River Estuary, South China. Ecotoxicol Environ Saf 180:43–52.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.04.083>

Zhong R, Zou H, Gao J, Wang T, Bu Q, Wang ZL, Hu M, Wang Z (2021) A critical review on the distribution and ecological risk assessment of steroid hormones in the environment in China. Sci Total Environ 786:147452. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147452>

ANEXO

ANEXO I - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS HORMÔNIOS ESTROGÊNIOS

Composto	Fórmula molecular	Massa molecular (g mol ⁻¹)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	Coefficiente de partição (log k _{ow})	pKa
Estrona	C ₁₈ H ₂₂ O ₂	270,4	3,0	3,13	10,91
β-estradiol	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272,4	3,9	4,01	10,46 ±0,03
Estriol	C ₁₈ H ₂₄ O ₃	288,4	1,16	2,45	10,40
17-α- etinilestradiol	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	296,4	4,8	4,12	10,10

Fonte: (Pubchem, 2021)

APÊNDICES

APÊNDICE I - PERFORMANCE ANALÍTICA

Curva de adição (água ultrapura)

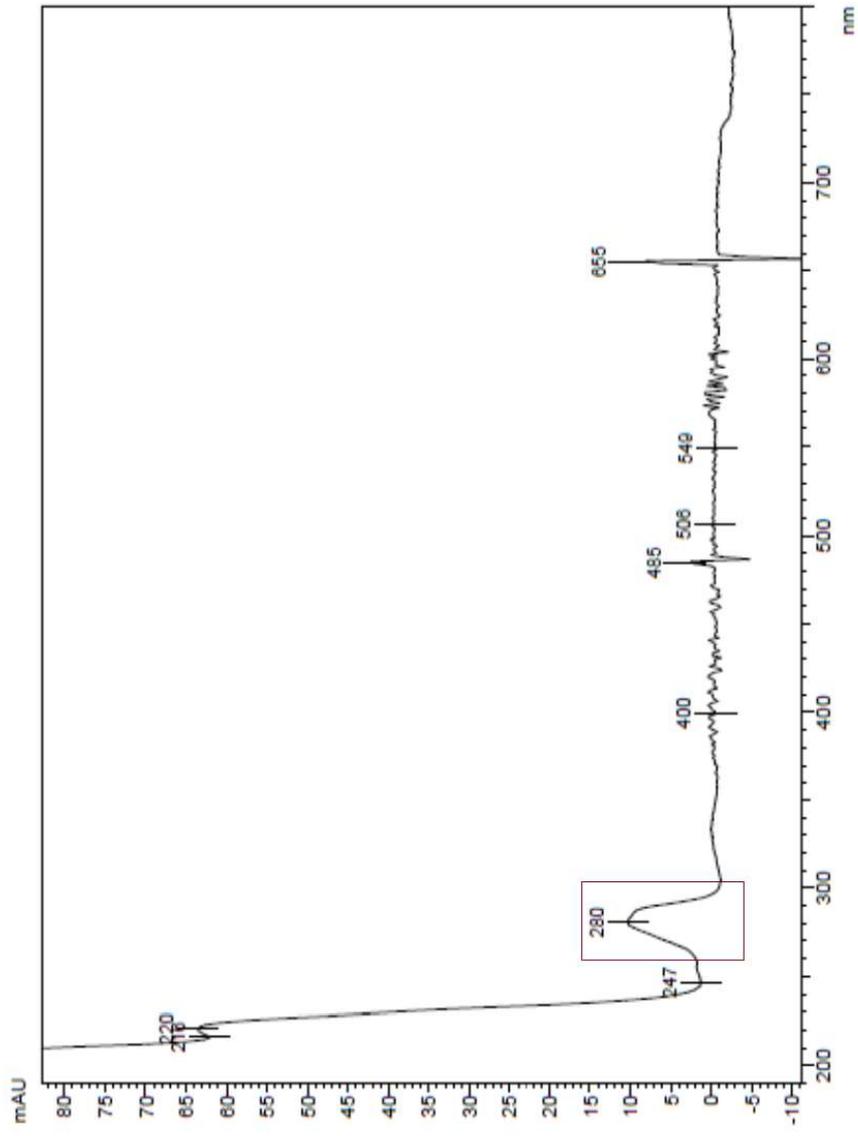
Analito	Linearidade		Regressão	Precisão (RSD%)		LD (μgL^{-1})	LQ (μgL^{-1})	Exatidão (Recuperação %)		
	Faixa linear (μgL^{-1})	R ²		Repetibilidade (n = 3)	Intermediária (n=15)			Adição (1)	Adição (2)	Adição (3)
E1	0,01 – 0,32	0,9990	$y = 6231x + 121,6$	0,7 – 4,0	1,0 – 8,7	0,01	0,05	97,6	113,11	106,3
E2	0,01 – 0,32	0,9963	$y = 13562x + 244,83$	0,6 – 9,7	5,7 – 6,6	0,01	0,03	89,1	117,8	104,8
E3	0,01 – 0,32	0,9990	$y = 6759,5x + 127,1$	0,8 – 4,7	1,0 – 5,5	0,03	0,09	83,4	109,5	106,7
EE2	0,01 – 0,32	0,9992	$y = 8409,9x + 315,58$	0,8 – 5,9	1,1 – 7,2	0,01	0,03	79,6	111,91	119,9

Curva de adição (matriz)

Analito	Linearidade		Regressão	Precisão (RSD%)		LD (μgL^{-1})	LQ (μgL^{-1})	Exatidão (Recuperação %)		
	Faixa linear (μgL^{-1})	R ²		Repetibilidade (n = 3)	Intermediária (n=15)			Adição (1)	Adição (2)	Adição (3)
E1	0,01 – 0,32	0,993	$y = 7943, x + 114,7$	0,1 – 2,2	4,9 – 9,6	0,01	0,03	98,7	119,3	104,9
E2	0,01 – 0,32	0,991	$y = 7987, x + 51,23$	0,2 – 2,4	4,3 – 11,6	0,01	0,04	88,8	115,7	101,8
E3	0,01 – 0,32	0,996	$y = 217,7x + 6,703$	3,6 – 8,4	3,2 – 10,8	0,26	0,78	104,3	118,3	104,7
EE2	0,01 – 0,32	0,992	$y = 7729, x + 140,4$	0,2 – 2,9	2,1 – 6,7	0,06	0,18	107,5	118,3	103,9

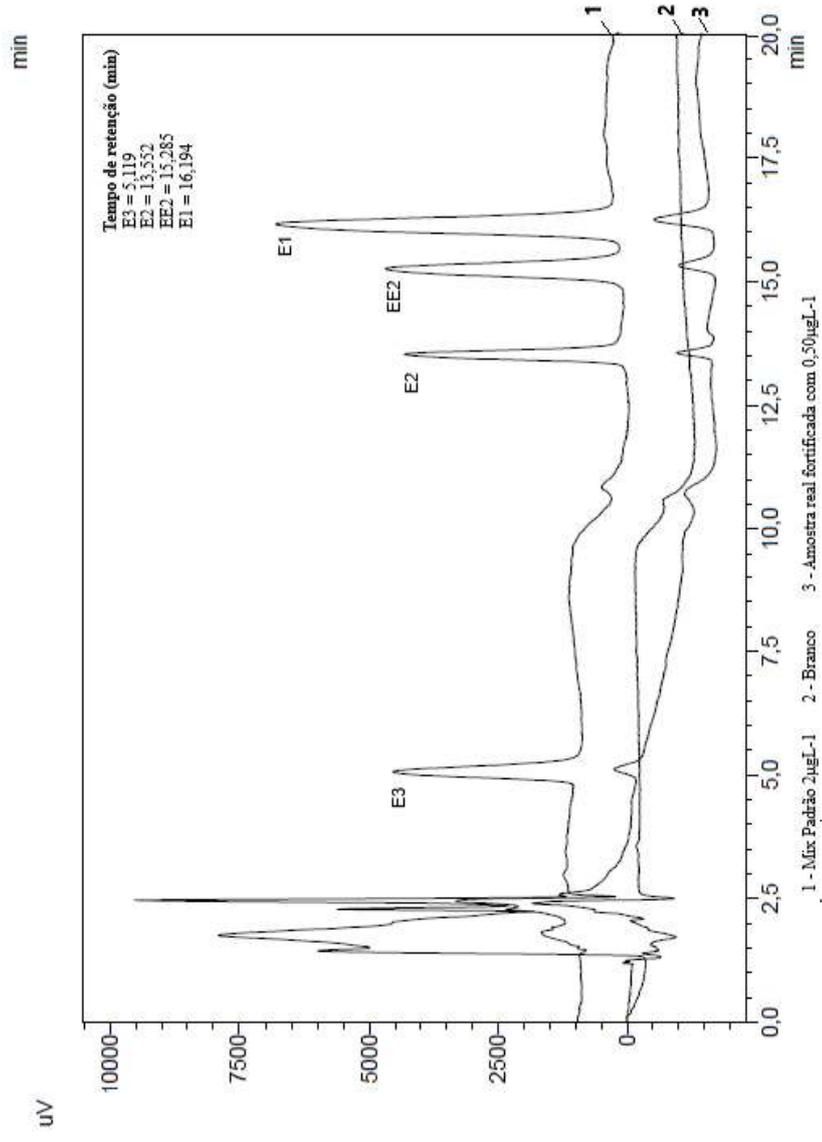
APÊNDICE II - ESPECTRO DE DETECÇÃO

Espectro com detecção por ultravioleta (UV)



APÊNDICE III - CROMATOGRAMA

Cromatograma com mix de padrão dos quatro hormônios, branco e amostra real fortificada.



PÊNDICE IV - CÁLCULO DE RISCO ECOLÓGICO

CAMPANHA 1						
Ponto	Analito	Organismo	EC50/LC50 (mg/L)	PNEC (mg/L)	MEC (mg/L)	RQ
P1	EE2	Alga	0,84	$8,4 \times 10^{-4}$	$5,72 \times 10^{-3}$	6,81
		Dafnia	0,105	$1,05 \times 10^{-4}$		54,48
		Peixe	0,705	$7,05 \times 10^{-4}$		8,11
Ponto	Analito	Organismo	EC50/LC50 (mg/L)	PNEC (mg/L)	MEC (mg/L)	RQ
P2	E2	Alga	4,28	$4,28 \times 10^{-3}$		0,29
		Dafnia	2,74	$2,74 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-3}$	0,45
		Peixe	4,03	$4,03 \times 10^{-3}$		0,3
	EE2	Alga	0,84	$8,4 \times 10^{-4}$		10,13
		Dafnia	0,105	$1,05 \times 10^{-4}$	$8,51 \times 10^{-3}$	81,05
		Peixe	0,705	$7,05 \times 10^{-4}$		12,07
Ponto	Analito	Organismo	EC50/LC50 (mg/L)	PNEC (mg/L)	MEC (mg/L)	RQ
P3	E2	Alga	4,28	$4,28 \times 10^{-3}$		0,08
		Dafnia	2,74	$2,74 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	0,12
		Peixe	4,03	$4,03 \times 10^{-3}$		0,08
	EE2	Alga	0,84	$8,4 \times 10^{-4}$		7,45
		Dafnia	0,105	$1,05 \times 10^{-4}$	$6,26 \times 10^{-3}$	59,62
		Peixe	0,705	$7,05 \times 10^{-4}$		8,88
CAMPANHA 2						
Ponto	Analito	Organismo	EC50/LC50 (mg/L)	PNEC (mg/L)	MEC (mg/L)	RQ
P1	EE2	Alga	0,84	$8,4 \times 10^{-4}$		6,14
		Dafnia	0,105	$1,05 \times 10^{-4}$	$5,16 \times 10^{-3}$	49,14
		Peixe	0,705	$7,05 \times 10^{-4}$		7,32
Ponto	Analito	Organismo	EC50/LC50 (mg/L)	PNEC (mg/L)	MEC (mg/L)	RQ
P2	EE2	Alga	0,84	$8,4 \times 10^{-4}$		4,92
		Dafnia	0,105	$1,05 \times 10^{-4}$	$4,13 \times 10^{-3}$	39,33
		Peixe	0,705	$7,05 \times 10^{-4}$		5,86
Ponto	Analito	Organismo	EC50/LC50 (mg/L)	PNEC (mg/L)	MEC (mg/L)	RQ
P3	EE2	Alga	0,84	$8,4 \times 10^{-4}$		4,68
		Dafnia	0,105	$1,05 \times 10^{-4}$	$3,93 \times 10^{-3}$	37,43
		Peixe	0,705	$7,05 \times 10^{-4}$		5,57
CAMPANHA 3						
Ponto	Analito	Organismo	EC50/LC50 (mg/L)	PNEC (mg/L)	MEC (mg/L)	RQ
P1	E2	Alga	4,28	$4,28 \times 10^{-3}$		0,26
		Dafnia	2,74	$2,74 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	0,4
		Peixe	4,03	$4,03 \times 10^{-3}$		0,27
P2	EE2	Alga	0,84	$8,4 \times 10^{-4}$		2,74
		Dafnia	0,105	$1,05 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-3}$	21,9
		Peixe	0,705	$7,05 \times 10^{-4}$		3,26

Ponto	Analito	Organismo	EC50/LC50 (mg/L)	PNEC (mg/L)	MEC (mg/L)	RQ
P2	EE2	Alga	0,84	$8,4 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-3}$	4,52
		Dafnia	0,105	$1,05 \times 10^{-4}$		36,19
		Peixe	0,705	$7,05 \times 10^{-4}$		5,39
Ponto	Analito	Organismo	EC50/LC50 (mg/L)	PNEC (mg/L)	MEC (mg/L)	RQ
P3	E2	Alga	4,28	$4,28 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	0,77
		Dafnia	2,74	$2,74 \times 10^{-3}$		1,2
		Peixe	4,03	$4,03 \times 10^{-3}$		0,82
	EE2	Alga	0,84	$8,4 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-3}$	5,83
		Dafnia	0,105	$1,05 \times 10^{-4}$		46,67
		Peixe	0,705	$7,05 \times 10^{-4}$		6,95