

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL MESTRADO**

GRAZIELA TAÍS SCHMITT

**INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA DE 17 β -ESTRADIOL, BISFENOL A E CAFEÍNA
EM ÁGUA E ESGOTO EM SÃO LEOPOLDO - RS**

São Leopoldo

2021

GRAZIELA TAÍS SCHMITT

**INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA DE 17 β -ESTRADIOL, BISFENOL A E CAFEÍNA
EM ÁGUA E ESGOTO EM SÃO LEOPOLDO - RS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Oliveira Caetano

São Leopoldo

2021

S355i Schmitt, Graziela Taís.
Investigação da presença de 17 β -estradiol, bisfenol
a e cafeína em água e esgoto em São Leopoldo - RS /
Graziela Taís Schmitt. – 2021.
134 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do
Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, 2021.
“Orientador: Prof. Dr. Marcelo Oliveira Caetano.”

1. Contaminantes emergentes. 2. Hormônios. 3. Água
superficial. 4. Água potável. 5. Esgoto. I. Título.

CDU 624

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecária: Amanda Schuster – CRB 10/2517)

GRAZIELA TAÍS SCHMITT

**INVESTIGAÇÃO DA PRESENÇA DE 17 β -ESTRADIOL, BISFENOL A E CAFEÍNA
EM ÁGUA E ESGOTO EM SÃO LEOPOLDO - RS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Aprovado em 30 de março de 2021

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Luciana Paulo Gomes – Universidade do Vale do Rio dos Sinos

Profa. Dra. Lisete Celina Lange – Universidade Federal de Minas Gerais

AGRADECIMENTOS À CAPES

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado saúde, força e coragem para superar as dificuldades. Agradeço por ser cercada de pessoas do bem que me fazem querer ser um ser humano melhor a cada dia.

Aos meus pais, Valmir e Sandra, pelo constante apoio em todos os momentos, por me incentivarem e sempre priorizarem a minha educação, fazendo enormes sacrifícios em prol disso. Ao meu irmão Lucas, pelas palavras sinceras e por estar sempre ao meu lado.

Ao meu sobrinho Davi, por perguntar sempre “já pode parar de estudar Gai, pra brincar comigo?”. Pela companhia, por tornar meus dias mais leves, felizes e alegres.

Em especial, ao meu orientador, Marcelo, por acreditar e confiar em mim. Pela atenção, companheirismo e tranquilidade durante o período do mestrado. E principalmente, pela amizade construída.

À professora Jéssica Hoffmann, por ter me auxiliado no desenvolvimento do método analítico deste trabalho.

Ao Laboratório de Saneamento Ambiental e ao Laboratório de Biologia Molecular e Toxicologia e ao Laboratório de Microbiologia da Unisinos, pelo suporte prestado na realização deste trabalho. Em especial ao laboratorista Luciano, pela amizade, dedicação e paciência comigo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos de fé, sempre presentes mesmo que à distância, por passaram comigo momentos únicos, alguns felizes e outros nem tanto. Que aceitam meus defeitos e enaltecem as minhas qualidades.

Aos demais professores, colegas e funcionários da Unisinos, agradeço pelas experiências compartilhadas, pelo auxílio acadêmico e pelos ensinamentos. A trajetória do mestrado foi um grande aprendizado que levarei para a vida.

À Unisinos, pela disponibilidade da estrutura para realização deste trabalho.

Agradecimentos a todos que participaram deste momento comigo.

RESUMO

SCHMITT, G. T. **Investigação da presença de 17 β -estradiol, bisfenol A e cafeína em água e esgoto em São Leopoldo - RS.** São Leopoldo, 2021. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos), São Leopoldo, 2021.

Esta pesquisa investigou a presença de 17 β -estradiol (E2), bisfenol A (BPA) e cafeína (CAF) em matrizes de água e esgotos domésticos no município de São Leopoldo, Brasil. Tratou-se de um estudo de caso, abrangendo o Rio dos Sinos, Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) do campus UNISINOS São Leopoldo, recurso hídrico de lançamento do esgoto tratado pela ETE UNISINOS e água potável, coletada em ponto disponível para o consumidor (torneira). Avaliou-se também, em duas campanhas amostrais, a porcentagem desses contaminantes no material particulado em suspensão (MPS), sólidos que ficam retidos nas membranas de filtração (GF/F) durante o preparo de amostra. O método analítico foi validado utilizando a extração em fase sólida (SPE) e a determinação das concentrações por cromatografia líquida com espectrometria de massa (LC-MS). As concentrações máximas obtidas no Rio dos Sinos foram 6.127,99 ng L⁻¹ para E2, 3.294,63 ng L⁻¹ para BPA e 1.221,95 ng L⁻¹ para CAF. Em relação a ETE UNISINOS, a frequência de detecção desses compostos no esgoto tratado foi de 33%, 33% e <LD para E2, BPA e CAF respectivamente. O E2 e a CAF foram detectados em 33% das amostras de água potável, já o BPA, foi detectado em 66% das amostras. Os resultados obtidos para o MPS demonstram a importância da análise de alguns contaminantes na fase dissolvida e particulada na água. O BPA foi o composto que apresentou maior predominância no MPS, com proporção variando entre 11% a 73%. Para as águas superficiais avaliadas, observou-se que a variável temperatura ambiental pode influenciar nas concentrações desses compostos, já em relação a precipitação, não se observou nenhum efeito. Como conclusão, verifica-se a presença desses contaminantes nas matrizes ambientais avaliadas, o que justifica a ampliação de estudos e o monitoramento contínuo destes contaminantes, visando uma futura regulamentação legal.

Palavras-chave: Contaminantes Emergentes. Hormônios. Água superficial. Água potável. Esgoto.

ABSTRACT

SCHMITT, G.T. **Investigation of the presence of 17 β -estradiol, bisphenol A and caffeine in water and sewage in São Leopoldo - RS.** São Leopoldo, 2021. 167 f. Master thesis (Master in Civil Engineering) – Graduated Program in Civil Engineering, Unisinos University, São Leopoldo, 2021.

This research investigated the presence of 17 β -estradiol (E2), bisphenol A (BPA) and caffeine (CAF) in water and sewage matrices in São Leopoldo, Brazil. It was a case study, covering the Sinos River, the UNISINOS São Leopoldo campus' Wastewater Treatment Plant (WWTP), the UNISINOS' treated sewage water resource and the drinking water, collected at a point available for the consumer (tap). It was also evaluated, in two sample campaigns, the percentage of these contaminants in the suspended particulate matter (SPM), solids that are retained in the filtration membranes (GF/F) during sample preparation. The analytical method was validated using solid phase extraction (SPE) and the determination of concentrations by liquid chromatography with mass spectrometry (LC-MS). The maximum concentrations obtained in Sinos River were 6,127.99 ng L⁻¹ for E2, 3,294.63 ng L⁻¹ for BPA and 1,221.95 ng L⁻¹ for CAF. For WWTP UNISINOS, the detection frequency of these compounds in the treated sewage was 33%, 33% and <LQ for E2, BPA and CAF respectively. E2 and CAF were detected in 33% of drinking water samples, whereas BPA was detected in 66% of samples. The results obtained for the SPM demonstrate the importance of analyzing some contaminants in the dissolved and particulate phase in the water. BPA was the compound that showed the most predominance in SPM, with a proportion varying between 11% to 73%. For the surface waters evaluated, it was observed that the environmental temperature variable can influence the concentrations of these compounds, in relation to the precipitation variable, no effect was observed. As a conclusion, the presence of these contaminants is verified in the evaluated environmental matrices, which justifies the expansion of studies and the continuous monitoring of these contaminants, aiming at future legal regulation.

Key-words: Emerging Contaminants. Hormones. Surface water. Potable water. Sewage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais componentes do sistema endócrino	25
Figura 2 – Possíveis rotas dos CE no meio ambiente	33
Figura 3 – Etapas para o desenvolvimento do estudo	57
Figura 4 – Sobreposição dos sinais monitorados de E2, BPA e CAF na concentração de 1.000.000 ng L ⁻¹	61
Figura 5 – Sobreposição dos sinais monitorados na concentração de 10.000 ng L ⁻¹	62
Figura 6 – Ilustração com os pontos de amostragem selecionados	68
Figura 7 – Esquema da preparação de amostras aquosas	69
Figura 8 – Concentração média dos contaminantes no Rio dos Sinos e na água potável	86
Figura 9 – Perfil de vazão e concentração de DBO no esgoto bruto	89
Figura 10 – Perfil de vazão e concentração de nitrogênio amoniacal no esgoto bruto	90
Figura 11 – Concentração total dos compostos detectados nos pontos do Rio dos Sinos e arroio São João e as temperaturas mínimas e máximas mensais durante os meses de amostragem	102
Figura 12 – Concentração total dos compostos detectados nos pontos do Rio dos Sinos e arroio São João precipitação média durante os meses de amostragem	103
Figura 13 – Porcentagem da média de distribuição de E2, BPA e CAF entre as fases dissolvida (FD) e particulada (MPS) nos pontos amostrais para a 1 ^a e 6 ^a campanha	112

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Propriedades físico-químicas dos compostos em estudo.....	29
Quadro 2 – Resumo dos métodos cromatográficos testados.....	60
Quadro 3 – Otimização do gradiente da fase móvel	62
Quadro 4 – Localização, sigla e característica dos pontos de amostragem.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentrações de E2, BPA e CAF em fase aquosa em diferentes matrizes ambientais	35
Tabela 2 – Concentrações de material particulado em suspensão em diferentes matrizes ambiental	40
Tabela 3 – Métodos analíticos para a determinação de contaminantes emergentes em amostras aquosas	48
Tabela 4 – Determinação analítica de contaminantes emergentes em material particulado em suspensão.....	51
Tabela 5 – Descrição procedimentos de SPE avaliados	59
Tabela 6 – Parâmetros para a análise dos compostos por LC-ESI-MS	62
Tabela 7 – Dados da linearidade de cada analito	74
Tabela 8 – Limites de Quantificação e Limites de Detecção do método	74
Tabela 9 – Efeito Matriz (%)	76
Tabela 10 – Valores médios de precisão do método para diferentes níveis de fortificação avaliados através do DPR %	77
Tabela 11 – Concentrações médias, máximas e mínimas dos compostos analisados nos pontos AS1 – Rio dos Sinos montante e AS2 – Rio dos Sinos jusante.....	79
Tabela 12 – Concentrações médias, máximas e mínimas e frequência de detecção dos compostos analisados em água potável.....	84
Tabela 13 – Resultados da análise de Tukey comparando os resultados dos contaminantes em água potável e no Rio dos Sinos.....	87
Tabela 14 – Concentrações médias, mínimas e máximas dos compostos analisados no ponto EB – Esgoto Bruto	91
Tabela 15 – Concentrações médias, mínimas e máximas dos compostos analisados no ponto ET – Esgoto Tratado	94
Tabela 16 – Concentrações médias, máximas e mínimas e frequência de quantificação dos compostos analisados nos pontos SJ1 – Arroio São João montante e SJ2 – Arroio São João jusante	98
Tabela 17 – Quociente de risco (QR) e sua classificação para as águas superficiais estudadas.....	100
Tabela 18 – Resultados das correlações estatísticas entre os CE estudados e variáveis meteorológicas.....	104

Tabela 19 – Parâmetros monitorados no esgoto bruto da ETE UNISINOS	105
Tabela 20 – Resultados das correlações estatísticas entre os CE estudados, variáveis meteorológicas e parâmetros físico-químicos para o esgoto bruto	107
Tabela 21 – Concentrações dos compostos detectados no material particulado em suspensão (MPS) e na fase dissolvida (FD), e porcentagem da distribuição dos compostos para a fase particulada para a 1ª campanha.	108
Tabela 22 – Concentrações dos compostos detectados no material particulado em suspensão (MPS) e na fase dissolvida (FD), e porcentagem da distribuição dos compostos para a fase particulada para a 6ª campanha	109

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACN	Acetonitrila
ANA	Agência Nacional de Águas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BLYES	<i>Bioluminescent Yeast Estrogen Screen</i>
BPA	Bisfenol A
CAF	Cafeína
CBR	Contator Biológico Rotatório
CCL	<i>Contaminant Candidate List</i>
CE	Contaminantes Emergentes
CL	<i>Liquid Chromatography</i>
DE	Desreguladores Endócrinos
E2	17 β -Estradiol
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler
GC	<i>Gas Chromatography</i>
GF/F	Membrana de fibra de vidro
IMC	Índice de Massa Corporal
MeOH	Metanol
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IQA	Índice de Qualidade das Águas
LD	Limite de Detecção
LLE	<i>Liquid-Liquid Extraction</i>
LQ	Limite de Quantificação
MAE	<i>Microwave-Assisted Extraction</i>
MEC	<i>Measured Environmental Concentrations</i>
MPS	Materiais Particulados em Suspensão
MS	<i>Mass Spectrometry</i>

NBR	Normas Técnicas Brasileiras
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
PFHP	Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal
PLE	<i>Pressurized-Liquid Extraction</i>
PNEC	<i>Predicted No-Effect Concentration</i>
QR	Quociente de Risco
RDC	Resolução de Diretoria Colegiada
SIM	<i>Single Ion Monitoring</i>
SNIS	Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i>
SPM	<i>Solid Phase Microextraction</i>
UAE	<i>Ultrasound-Assisted Extraction</i>
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
UNISINOS	Universidade do Vale do Rio dos Sinos
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
VTG	Vitelogenina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 JUSTIFICATIVA	17
1.2 OBJETIVOS	19
1.2.1 Objetivo Geral	19
1.2.2 Objetivos Específicos	20
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1 QUALIDADE DAS ÁGUAS – SANEAMENTO AMBIENTAL.....	21
2.2 CONTAMINANTES EMERGENTES	22
2.3 DESREGULADORES ENDÓCRINOS	24
2.3.1 Sistema Endócrino	25
2.4 CONTAMINANTES EM ESTUDO	26
2.4.1 17β-Estradiol	26
2.4.2 Bisfenol A	27
2.4.3 Cafeína	27
2.4.4 Características Físico-químicas	28
2.5 OCORRÊNCIA E DESTINO NO MEIO AMBIENTE	32
2.6 EFEITOS À SAÚDE E AO MEIO AMBIENTE	41
2.7 ANÁLISE DE CONTAMINANTES EMERGENTES	47
2.7.1 Preparo da Amostra	47
2.7.1.1 Extração em Fase Sólida	52
2.7.1.2 Extração Assistida por Ultrassom.....	53
2.7.2 Método analítico	54
2.8 VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	55
3 METODOLOGIA	57
3.1 MÉTODO ANALÍTICO PARA EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES	57
3.1.1 Preparo das soluções estoque e soluções de trabalho	58
3.1.2 Extração em Fase Sólida	58
3.1.3 Quantificação dos Compostos por LC-MS	59
3.2 VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	63
3.2.1 Linearidade	63
3.2.4 Limite de Detecção e Limite de Quantificação	63

3.2.2 Efeito Matriz	64
3.2.3 Precisão	64
3.3 ÁREA DE ESTUDO E COLETA DE DADOS	65
3.3.1 Município de São Leopoldo	65
3.3.2 Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos.....	66
3.3.3 Campus UNISINOS São Leopoldo	66
3.3.4 Amostragem	67
3.3.5 Amostras Aquosas.....	69
3.3.6 Material Particulado em Suspensão	70
3.3.6.1 Extração Assistida por Ultrassom.....	70
3.3.6.2 Cálculo da Porcentagem dos Compostos no MPS.....	71
3.4 AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL.....	71
3.5 ANÁLISE DOS DADOS.....	72
4 ANÁLISE DOS RESULTADOS	73
4.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	73
4.1.1 Linearidade	73
4.1.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação	74
4.1.3 Efeito Matriz.....	75
4.1.4 Precisão	77
4.2 OCORRÊNCIA DOS CONTAMINANTES EM AMOSTRAS AQUOSAS	78
4.2.1 Rio dos Sinos	78
4.2.2 Água Potável.....	83
4.2.3 Estação de Tratamento de Esgoto campus UNISINOS São Leopoldo	88
4.2.3.1 Esgoto Bruto.....	91
4.2.3.2 Esgoto Tratado.....	93
4.2.3.3 Arroio São João.....	97
4.3 AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL.....	100
4.4 VARIÁVEIS QUE PODEM INFLUENCIAR NAS CONCENTRAÇÕES DE CONTAMINANTES EMERGENTES	101
4.4.1 Águas Superficiais (Rio dos Sinos e Arroio São João)	102
4.4.2 ETE UNISINOS (Esgoto Bruto)	105
4.5 OCORRÊNCIA DOS CONTAMINANTES NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO – ESTUDO PRELIMINAR	108
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	115

REFERÊNCIA.....117

1 INTRODUÇÃO

A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável propõe um plano de ações para pessoas, planeta e prosperidade, que contém um conjunto de 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). O objetivo número 6 se refere a “assegurar a disponibilidade e a gestão sustentável da água e saneamento para todos” e tem como uma de suas metas “[...] 6.3 melhorar a qualidade da água, reduzindo a poluição, eliminando e minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos e reduzindo à metade a proporção de esgotos não tratados”. (UNITED NATIONS, 2015)

Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA, 2019), um dos maiores desafios do Brasil quanto ao alcance das metas e do ODS 6 é o baixo índice de tratamento de esgoto realizado no país, o que acarreta a má qualidade dos recursos hídricos e saúde da população. O acesso à água potável e ao saneamento básico são recursos fundamentais para o desenvolvimento sustentável. Entretanto, a presença de contaminantes emergentes (CE) em matrizes ambientais, representa um desafio para o alcance desse objetivo.

Muitas áreas ainda precisam ser investigadas em termos de ocorrência ambiental de contaminantes emergentes. Até o momento, a presença de CE em água potável, águas superficiais, esgoto bruto e tratado, tem sido relatado no Brasil e no mundo, com concentrações variando de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. (PETEFFI *et al.*, 2019; QUEIROZ *et al.*, 2014; SAXENA *et al.*, 2021; SODRÉ *et al.*, 2018). Estudos anteriores realizados no Brasil identificaram o 17 β -estradiol (969 ng L^{-1}), o bisfenol A (513 ng L^{-1}) e cafeína (4.823 ng L^{-1}) em água superficial no estado de São Paulo. (MONTAGNER *et al.*, 2019). Também para o estado de São Paulo, foi detectado o 17 β -estradiol (110 ng L^{-1}), bisfenol A (160 ng L^{-1}) e cafeína (220 ng L^{-1}) para água potável. (SODRÉ; LOCATELLI; JARDIM, 2010).

É difícil, senão impossível, monitorar a presença de todos os compostos prejudiciais ao meio ambiente e ainda mais difícil controlar sua liberação no meio aquático. Logo, fornecer dados sobre a ocorrência, destino e efeitos dessas substâncias é essencial e serve como base para priorizar as substâncias que devem ser monitoradas e, conseqüentemente, regulamentadas em termo de emissão, visando o desenvolvimento sustentável aliado com a preservação da vida.

Diante do exposto, o presente estudo teve como objetivo avaliar a presença e distribuição dos contaminantes 17 β -estradiol, bisfenol A e cafeína em amostras de águas superficiais, água potável, esgoto bruto e tratado, no município de São Leopoldo, Brasil. Para isto, pontos a montante e jusante da captação de água pelo município foram escolhidos na Bacia hidrográfica do Rio dos Sinos. Na Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), foram coletados amostras de água potável, em ponto disponível para o consumidor (torneira). Além disso, esgoto sanitário bruto e tratado foram coletados na estação de tratamento de esgoto (ETE) da Universidade. No Arroio São João, pontos a montante e jusante ao lançamento de esgoto tratado pela UNISINOS foram analisados. Além disso, foi possível observar uma abordagem integrada sobre a presença e ocorrência desses contaminantes em fase dissolvida e particulada das amostras.

1.1 JUSTIFICATIVA

A água é um recurso natural valioso, crucial para todos os organismos vivos e para várias atividades humanas, como usos domésticos, industriais e na agricultura. Nos últimos anos, estudos em escala global sobre a qualidade das águas superficiais têm chamado a atenção para a ocorrência regular de uma variedade de compostos, recentemente identificados e denominados como contaminantes emergentes, poluentes emergentes, micropoluentes ou microcontaminantes. (BARBOSA *et al.*, 2016; BARRIOS-ESTRADA *et al.*, 2018; DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011). Os CE são definidos como “[...] substâncias químicas que não têm regulamentação, as quais suspeita-se que afetem o meio ambiente ou cujos efeitos são desconhecidos”. (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011)

Tais compostos abrangem os estrogênios, desreguladores endócrinos (DE), produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, drogas ilícitas, e outras substâncias que são detectadas no ambiente devido a atividades antrópicas. Essas substâncias possuem potencial de causar efeitos nocivos ao meio ambiente e organismos vivos, mesmo em níveis traços. (AHMAD; ESKICIOGLU, 2019; CAMPANHA *et al.*, 2015; CCANCCAPA-CARTAGENA *et al.*, 2019; ČESEN *et al.*, 2019; GOGOI *et al.*, 2018; LUO *et al.*, 2014; RAVI; CHOI; CHOE, 2020; SANTOS *et al.* 2020; YOU *et al.*, 2015).

Os desreguladores endócrinos estão amplamente dispersos no meio ambiente e algumas dessas substâncias podem interferir no sistema endócrino de humanos e animais, o que pode causar bioacumulação no organismo, problemas de tireóide, câncer de mama, testículo e próstata, redução da contagem de espermatozóides, infertilidade, problemas reprodutivos e feminização (principalmente em peixes), alterações relacionadas com o sistema neurológico, entre vários outros problemas de saúde. (AHMAD; ESKICIOGLU, 2019; CAMPANHA *et al.*, 2015; CAMPOS; QUEIROZ; ROSTON, 2019; GAVRILESCU *et al.*, 2014; MACHADO *et al.*, 2016; VILELA; BASSIN; PEIXOTO, 2018).

Diversos produtos químicos foram identificados como desreguladores endócrinos. Os hormônios naturais (como o 17 β -estradiol) e sintéticos são considerados as substâncias com maior potencial de causar a desregulação endócrina, mesmo em baixas concentrações. (GOGOI *et al.*, 2018). O Bisfenol A é um composto orgânico sintético, amplamente utilizado na fabricação de policarbonato e resinas, é considerado um DE, pois, quando presente no corpo humano, pode imitar a função dos hormônios naturais do corpo, o que pode potencialmente afetar a saúde do ser humano. (CAMPOS; QUEIROZ; ROSTON, 2019; LIANG *et al.*, 2014; LINTELMANN *et al.*, 2003).

Embora possa haver algumas discrepâncias em relação à ocorrência dessas substâncias em matrizes ambientais em diferentes regiões do mundo, existem alguns compostos que estão presentes de forma generalizada. Esses compostos são frequentemente chamados de *indicadores de contaminação por esgoto sanitário*. É o caso da cafeína, a qual é considerada um indicador de atividades antrópicas no meio ambiente e cuja presença em águas superficiais já é bem conhecida. (BAI *et al.*, 2019; CASTIGLIONI *et al.*, 2018; MONTAGNER; JARDIM, 2011; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; SHARMA *et al.*, 2019; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019; YOU *et al.*, 2015).

Mesmo em países com saneamento básico disponível para praticamente toda a população, essas substâncias e outros contaminantes emergentes são constantemente detectados, pois não são completamente eliminados pelos processos convencionais implementados nas estações de tratamento de esgoto (ETE) e de água. (MACHADO *et al.*, 2016; MONTAGNER; JARDIM, 2011). Nos países em desenvolvimento, como o Brasil, o lançamento de esgoto bruto é considerado a principal fonte de contaminação dos recursos hídricos. Sendo estes

recursos utilizados na produção de água potável, se verifica ser esta uma rota importante de exposição humana a esses contaminantes.

Uma vez que esses compostos ainda não estão regulamentados pelas leis ambientais, pesquisas acerca da ocorrência em regiões metropolitanas e áreas menos povoadas, tornam-se extremamente necessárias para discussões que possam resultar em políticas públicas futuras sobre a qualidade da água relacionadas a emissão e monitoramento desses compostos.

Chama a atenção que a grande maioria dos estudos acerca da presença de contaminantes emergentes em amostras líquidas são realizados apenas para a fase dissolvida da água e não é considerada a fase particulada, ou seja, não são considerados os materiais particulados em suspensão (MPS), gerando assim uma subnotificação analítica. (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2014).

Na UNISINOS, os primeiros estudos acerca desta temática foram realizados em Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC), abordando temas como: remoção de contaminantes emergentes por adsorção, avaliação da presença de contaminantes emergentes na estação de tratamento de esgoto do campus UNISINOS São Leopoldo, avaliação da presença de contaminantes emergentes em estação de tratamento de água municipal e extração de contaminantes emergentes em lodos.

A contribuição dessa dissertação para essa temática, se justifica pois é o primeiro estudo realizado englobando: i) cartucho de extração C18 de fase reversa, visando alcançar uma melhor eficiência na etapa de extração. Em todos os trabalhos citados acima, utilizou-se cartucho C8; ii) validação de método analítico para detecção e quantificação de 17β -estradiol, bisfenol A e cafeína; iii) análise simultânea de diferentes matrizes (águas superficiais, água potável, esgoto bruto e tratado); iv) análise do material particulado em suspensão.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar a presença de 17β -Estradiol, Bisfenol A e Cafeína em águas superficiais e tratada, esgoto bruto e tratado no município de São Leopoldo-RS.

1.2.2 Objetivos Específicos

- a) validar um método analítico para quantificação de 17β -estradiol, bisfenol A e cafeína em matrizes de água e esgoto sanitário;
- b) avaliar a presença de 17β -estradiol, bisfenol A e cafeína em matrizes de água (Rio dos Sinos, água potável e Arroio São João);
- c) avaliar a presença de 17β -estradiol, bisfenol A e cafeína em matrizes de esgoto sanitário (ETE Campus UNISINOS São Leopoldo);
- d) desenvolver um estudo preliminar para avaliar a partição desses contaminantes emergentes para o material particulado em suspensão (MPS);
- e) investigar a influência das variáveis ambientais temperatura e precipitação na concentração dos contaminantes estudados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo está apresentada uma revisão bibliográfica a qual especifica os tópicos centrais pertinentes ao assunto da pesquisa desenvolvida. Está subdividido em: qualidade das águas, contaminantes emergentes, desreguladores endócrinos, contaminantes em estudo, ocorrência e destino no meio ambiente, efeitos à saúde e ao meio ambiente, análise de contaminantes emergentes e validação do método.

2.1 QUALIDADE DAS ÁGUAS – SANEAMENTO AMBIENTAL

Um dos desafios da urbanização é o fornecimento de saneamento básico para toda a população. A poluição das águas superficiais e, conseqüentemente, a qualidade da água potável no Brasil é uma questão recorrente devido à falta de políticas públicas adequadas. Em relação ao ano de 2018, para cerca de 180 milhões de habitantes, 83,6% da população tinha acesso a água potável. Com relação à coleta de esgotos, a realidade nacional é que apenas 53,2% da população possui rede pública de coleta de esgotos sanitário. Contudo, a parcela do volume de esgoto tratado em relação ao volume de esgoto coletado é igual a 74,5%. (SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS), 2019).

Ainda conforme o SNIS (2019), na região sul do país, a qual abrange os estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, o índice de atendimento com rede de água potável é de 90,2%. Nessa região, o índice de coleta de esgotos é de 45,2%, sendo que deste total coletado, 95% são realmente tratados. Esta é uma situação preocupante, pois a ineficiência do saneamento compromete a saúde da população e causa danos ao meio ambiente.

Neste sentido, Machado *et al.* (2016) e Montagner, Vidal e Acayaba (2017), destacam que um dos principais impactos se referem à qualidade das águas superficiais, a qual são utilizadas para variados fins, entre estes, irrigação e fornecimento de água potável para a população.

O sistema de saneamento básico brasileiro atende a população utilizando predominantemente o tratamento do tipo convencional. As ETA operam com processos convencionais físico-químicos, como coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção. Esses tipos de tratamentos são adequados

para a remoção microbiológica e de nutrientes. Já nas ETE convencionais, as principais etapas de tratamento são: eliminação de sólidos, sedimentação ou coagulação; biodegradação aeróbia e/ou biodegradação anaeróbia; degradação química por processos de hidrólise ou nitrificação e, por fim, a desinfecção. Esses tratamentos podem não ser eficientes para eliminação de compostos persistentes como os contaminantes emergentes. (LUO *et al.*, 2014; MACHADO *et al.*, 2016; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Sendo assim, as estações de tratamento de água e esgoto requerem tratamentos avançados para a remoção adequada desses contaminantes. (BAI *et al.*, 2018; ČESEN *et al.*, 2019)

Em vista disso, a ocorrência generalizada de CE em águas superficiais, esgoto sanitário (bruto e tratado) e até mesmo água potável tem sido continuamente relatada na literatura nacional e internacional. No Brasil, diversas pesquisas abordam esta problemática, como são os exemplos das pesquisas de Arsand *et al.* (2018), Campanha *et al.* (2015), Montagner *et al.* (2019), Peteffi *et al.* (2019), Pivetta e Gastaldini (2019), Santos *et al.* (2020) Sodré *et al.* (2018), Sodré, Locatelli e Jardim (2010) Reis *et al.*, (2019) e Torres *et al.* (2015).

2.2 CONTAMINANTES EMERGENTES

Os contaminantes emergentes “[...] são os novos produtos, sem regulamentação, cujo efeito ao ambiente e à saúde humana são desconhecidos”. A problemática envolvendo os CE engloba a falta de conhecimento sobre o impacto negativo a curto, médio ou longo prazo na saúde humana, animal e ao meio ambiente. (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011).

Muitos desses compostos são bioacumulativos e possuem propriedades e efeitos diferentes. Embora sejam chamados de emergentes, a maioria está presente no ambiente há muitos anos, mas não foram detectados anteriormente devido à falta de instrumentos analíticos altamente sensíveis e adequados. (RICHARDSON; KIMURA, 2017).

Há novos produtos químicos que entram no mercado comercial anualmente. Com isso, é provável que existem inúmeros CE no meio ambiente que ainda não foram identificados como tal. (CANTWELL, 2017).

Em geral, os CE em questão são derivados de duas grandes categorias: os produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP) e os desreguladores

endócrinos. (GOGOI *et al.*, 2018). Além dos expostos anteriormente citados, os CE podem compreender os nanomateriais, drogas ilícitas, pesticidas, agrotóxicos e os microplásticos. Esses contaminantes estão presentes em diversas matrizes ambientais como águas e efluentes, por exemplo. (CASTIGLIONI *et al.*, 2018; ČESEN *et al.*, 2019; GOGOI *et al.*, 2018; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; RICHARDSON; KIMURA, 2017).

Os PFHP possuem uma ampla gama de aplicações, são compostos bioativos, normalmente polares e são encontrados no meio ambiente em baixas concentrações. Esta categoria inclui os químicos, como sabonetes, detergentes, xampus, cosméticos, protetores solares e repelentes. São encontrados até mesmo nas formulações de medicamentos, inclusive de uso veterinário, como em antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios, reguladores lipídicos, antiepilépticos, estimulantes e contraceptivos orais, que após serem ingeridos são, na maioria das vezes, metabolizados parcialmente pelo organismo, de modo que uma porção é excretada pela urina ou fezes. (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), 2009; GHISELLI; JARDIM, 2007; RICHARDSON; KIMURA, 2017).

Devido ao aumento no consumo dessas substâncias, suas taxas de introdução no meio ambiente superam as taxas de degradação e, portanto, são detectados mundialmente no meio ambiente. (AHMAD; ESKICIOGLU, 2019; AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; REIS *et al.*, 2019). Além disso, alguns CE têm como função exercer efeitos biológicos no nosso organismo; portanto, espera-se que eles induzam efeitos indesejados em organismos não-alvo. (NILSEN *et al.*, 2019).

Embora não haja limites para a emissão dos CE ao meio ambiente, algumas diretivas, listas e guias foram criados. A *Commission Implementing Decision (EU) - Decisão de Execução*, 2018/840 de 05 de junho de 2018, do Parlamento Europeu, estabeleceu uma lista de substâncias prioritárias a serem monitoradas pelos países da União Européia. O 17 β -estradiol é o segundo composto dessa lista e sua concentração máxima aceitável é de 0,4 ng.L⁻¹. (EU, 2018)

Da mesma forma, a United States Environmental Protection Agency (USEPA), elaborou uma lista, Lista de Candidatos a Contaminantes, do inglês *Contaminant Candidate List (CCL)*, que abrange diversas substâncias que atualmente não estão submetidas a nenhuma regulamentação. A CCL Lista 3 inclui 12 contaminantes

microbiológicos e 104 produtos químicos, dentre eles o hormônio 17 β -estradiol. (USEPA, [2019?]).

2.3 DESREGULADORES ENDÓCRINOS

Os produtos químicos são componentes essenciais do dia a dia da população. Mas alguns, conhecidos como desreguladores endócrinos, podem ter efeitos prejudiciais no sistema endócrino do corpo humano. Em seres humanos e animais, a desregulação endócrina é um mecanismo de efeito relacionado ao funcionamento do sistema endócrino. (BILA; DEZOTTI, 2007).

Os DE são caracterizados como substâncias químicas que podem copiar ou obstruir hormônios e afetar o funcionamento normal do corpo. A USEPA (1997) define os DE como “[...] agentes exógenos que interferem na síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais no corpo, responsáveis pela manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e/ou comportamento”.

Em geral, os DE são classificados em: a) hormônios naturais que incluem estrogênios, progesterona e testosterona presentes no corpo humano e nos animais; b) fitoestrogênios, substâncias contidas em algumas plantas, como brotos de alfafa e soja, que exibem atividade semelhante aos estrogênios quando ingeridas pelo organismos; c) hormônios sintéticos utilizados na fabricação de contraceptivos orais, tratamento de reposição hormonal e alguns aditivos para ração animal e d) xenoestrogênios, que são os produtos químicos industriais, como bisfenol A, alquilfenóis, nonilfenol, substâncias farmacêuticas, pesticidas em geral, entre outros. (EU, 1999).

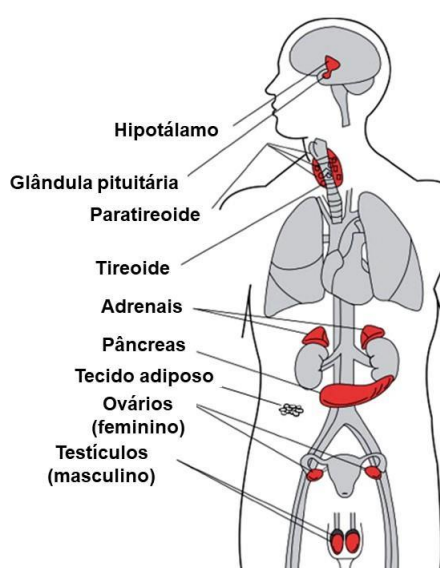
Essas substâncias podem agir de diferentes formas no organismo, como: a) agir como agonistas, imitando os hormônios que ocorrem naturalmente no corpo; b) agir como antagonistas, quando bloqueiam um determinado hormônio, ligando-se ao seu receptor ou c) afetando a síntese, o transporte, o metabolismo e a excreção dos hormônios, alterando as concentrações dos hormônios naturais. (BARRIOS-ESTRADA *et al.*, 2018; EU, 1999; GHISELLI; JARDIM, 2007).

2.3.1 Sistema Endócrino

É necessário um sistema endócrino funcional em todos os organismos vivos para garantir as ações coordenadas dos hormônios, substâncias químicas secretadas pelas glândulas endócrinas diretamente na corrente sanguínea. Os hormônios atuam como mensageiros químicos para a comunicação entre órgãos e tecidos, na regulação das atividades fisiológicas e comportamentais. (DARBRE, 2019). O sistema endócrino é responsável pelo crescimento, reprodução, manutenção e metabolismo dos organismos. Portanto, é crucial para plantas, animais e seres humanos. (CAN *et al.*, 2014).

O sistema endócrino, junto com o sistema nervoso, regula todas as funções fisiológicas do corpo, é responsável pelo crescimento, reprodução, manutenção e metabolismo dos organismos. (CAN *et al.*, 2014; SCHUG *et al.*, 2013). O sistema endócrino é constituído por um conjunto de glândulas, como tireóide, gônadas (testículos e ovários) e glândulas suprarrenais, e os hormônios que por elas são sintetizados, como a tiroxina, os estrogênios, testosterona e adrenalina. (EU, 1999; USEPA, 1997). Outros tecidos e órgãos como o fígado, coração e tecido adiposo têm funções endócrinas secundárias e também podem ser alvo dos DE. (SCHUG *et al.*, 2013). A Figura 1 ilustra o sistema endócrino humano e alguns órgãos de atuação.

Figura 1 – Principais componentes do sistema endócrino



Fonte: Adaptada de Chou e Henderson (2014, p. 332, tradução nossa).

Glândulas mamárias, órgãos reprodutivos, ossos, músculos e tecido adiposo são considerados os principais alvos da regulação endócrina. Devido à complexidade e sensibilidade do sistema endócrino, a exposição aos DE pode efetivamente causar distúrbios. (CHOU; HENDERSON, 2014).

2.4 CONTAMINANTES EM ESTUDO

Os compostos investigados neste estudo incluem dois desreguladores endócrinos e um estimulante, do grupo terapêutico.

2.4.1 17 β -Estradiol

O estrogênio é o principal hormônio sexual feminino e é responsável pelo desenvolvimento e regulação do sistema reprodutivo feminino e pelas características sexuais secundárias. Embora existam três formas de estrogênio natural (estrone, 17 β -estradiol e estriol), o 17 β -estradiol (E2) possui a maior atividade estrogênica biologicamente ativa, sendo o principal estrogênio nos vertebrados. (ANGKAEW *et al.*, 2019; BARREIROS *et al.*, 2016; NAZARI; SUJA, 2016). É chamado de E2 pois possui dois grupos hidroxila (OH) em sua estrutura. (NAZARI; SUJA, 2016).

Os estrogênios desempenham um papel vital na saúde humana, no entanto, quando liberados no ambiente, tornam-se de grande preocupação, principalmente por serem classificados como DE e considerados compostos persistentes. O termo estrogênio também pode se referir a qualquer substância, natural ou sintética, que imite os efeitos do hormônio natural. (BAI *et al.*, 2018; NAZARI; SUJA, 2016).

O E2 é utilizado em diversas aplicações farmacêuticas, como na contracepção hormonal e na terapia de reposição hormonal em mulheres para o tratamento dos sintomas pós-menopáusicos. (ADEEL *et al.*, 2017).

É excretado por seres humanos e animais através da urina e fezes, como formas livres ativas ou conjugados inativos. A excreção desse estrogênio varia em função do sexo, estado fisiológico e de desenvolvimento. Os contribuintes mais elevados são mulheres grávidas e em período menstrual, que excretam cerca de 300 $\mu\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}$ de E2 na urina e 200 $\mu\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}$ nas fezes. Exceto durante esses períodos, mulheres e homens apresentam excreção de E2 semelhante, entre 2 a 14 $\mu\text{g}\cdot\text{dia}^{-1}$. (ADEEL *et al.*, 2017; BARREIROS *et al.*, 2016; ZHOU; ZHA; WANG, 2012).

2.4.2 Bisfenol A

Bisfenol é um nome genérico dado a um grupo de difenilalcanos constantemente empregados na produção de plásticos. O bisfenol A (BPA), principal representante deste grupo, é um composto orgânico sintético muito comum, utilizado na fabricação de policarbonato, poliéster, resinas como as resinas epóxi, resinas para obturação dentária, fungicidas, antioxidantes, retardadores de chama, entre outros. Além disso, o BPA também está presente em vernizes utilizados para revestimentos de embalagens para alimentos, garrafas plásticas de água mineral, potes de plástico, além de outras embalagens e utensílios. Isso é um fato preocupante, dada a capacidade do BPA de migrar da embalagem para o alimento. (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; CAMPOS; QUEIROZ; ROSTON, 2019; COTRIM *et al.*, 2016; DA SILVA; COLLINS, 2011; LINTELMANN *et al.*, 2003).

Considerado um desregulador endócrino, esse composto pode interromper a função celular normal e agir como um agonista de estrogênios, ou seja, ele imita os hormônios do corpo, o que pode afetar a saúde do ser humano. (LIANG *et al.*, 2014).

Em alguns países como Canadá, Estados Unidos e França, o BPA foi proibido na fabricação de utensílios e brinquedos para crianças. (LINTELMANN *et al.*, 2003). No Brasil, estão vigentes duas Resoluções sobre o uso do BPA. A Resolução de Diretoria Colegiada (RDC) nº 41/2011 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) proíbe a importação e fabricação de mamadeiras que contenham o BPA. (ANVISA, 2011). Enquanto a RDC nº. 17/2008, estabelece um limite de migração específica (LME) de 0,6 mg de BPA por kg de alimento. (ANVISA, 2008).

2.4.3 Cafeína

Cafeína (CAF), nicotina e alguns de seus principais metabólitos foram considerados estimulantes legais amplamente utilizados. São considerados indicadores de atividades antrópicas no meio ambiente, como o lançamento de esgoto sanitário sem tratamento em corpos hídricos, podem substituir outros indicadores biológicos de esgoto, como por exemplo, a bactéria *Escherichia coli*. (BENOTTI; BROWNAWELL, 2007; CASTIGLIONI *et al.*, 2018; FROEHNER *et al.*, 2011; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

As condições do saneamento básico no Brasil remetem a uma maior preocupação ainda com relação a este CE, já que a principal fonte de CAF no meio ambiente é pelo lançamento de esgoto sanitário em corpos hídricos. (FROEHNER *et al.*, 2011).

A CAF pode ser amplamente detectada no ambiente devido ao seu uso, mobilidade e persistência, principalmente em água doce e subterrânea. Nos solos, a biodegradação microbiana é o mecanismo de dissipação da cafeína e depende da textura, temperatura e umidade do solo. No entanto, existem poucos estudos que avaliem a ocorrência e toxicidade da CAF para a biota do solo. (GOMES *et al.*, 2017).

Esta substância está presente em diversos alimentos consumidos diariamente pela maior parte da população, como no café, chá, chocolates, em produtos farmacêuticos como analgésicos, antigripais, inibidores de apetite e estimulantes, também está presente na noz de cola, que é mastigada na África, na erva-mate, no tabaco, nas sementes de guaraná e refrigerantes, inclusive em bebidas energéticas. A CAF é considerada, também, um medicamento não prescritivo que atua como estimulante e um dos produtos mais consumidos no mundo, com ingestão média diária de cerca de 200 mg.dia⁻¹. (IDE *et al.*, 2013; KUMAR *et al.*, 2018; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; SODRÉ; LOCATELLI; JARDIM, 2010).

A absorção, distribuição e metabolização da CAF no organismo é muito rápida e somente cerca de 3 a 10% é excretada, principalmente pela urina. O corpo humano não necessita de CAF e o seu consumo moderado não está associado a nenhum risco à saúde, exceto em algumas situações especiais, como a gestação e a hipertensão, por exemplo. (IDE *et al.*, 2013; KHALIK; ABDULLAH, 2017; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

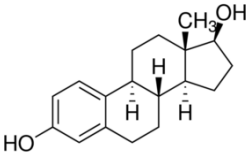
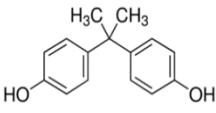
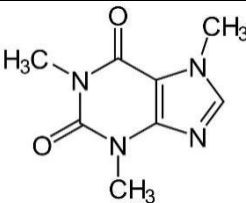
2.4.4 Características Físico-químicas

O comportamento de um CE no meio ambiente e nos seres vivos está diretamente relacionado com suas características físico-químicas. (GHISELLI; JARDIM, 2007). Seus efeitos no meio ambiente não dependem somente das suas concentrações no meio, mas também, de outros fatores, tais como lipofilicidade, persistência, degradação, bioacumulação, tempo de exposição, mecanismos de biotransformação e de excreção. Algumas substâncias presentes no meio ambiente

podem sofrer biotransformação, resultando em metabólitos ou subprodutos igualmente ou até mais adversos que os compostos originais. (BILA; DEZOTTI, 2003).

Os compostos investigados neste estudo compreendem contaminantes emergentes de diferentes classes, incluindo dois DE e um estimulante. No Quadro 1 são apresentadas as estruturas moleculares e propriedades físico-químicas desses compostos.

Quadro 1 – Propriedades físico-químicas dos compostos em estudo

Propriedade	17 β -estradiol	Bisfenol A	Cafeína
Estrutura química			
Utilização	Hormônio	Plastificante	Estimulante
Fórmula molecular	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	C ₈ H ₁₀ O ₂
Número CAS	50-28-2	80-05-7	58-08-2
Massa molar (g.mol ⁻¹)	272,2	288	194,19
Log K _{ow}	3,94	3,32	-0,07
pKa	10,4	10,2	10,0
Solubilidade H ₂ O (mg.L ⁻¹)	13	120	21.700
Log K _d	2,8	2,28	1,48

Legenda: Log K_{ow} - coeficiente de partição octanol/água, pKa - Constante de dissociação ácida, Log K_d – coeficiente de distribuição sólido-líquido

Fonte: Adaptado de Adeel *et al.* (2017); Aquino, Brandt e Chernicharo (2013); Barreiros *et al.* (2016), Cotrim *et al.* (2016), Kramer *et al.* (2018), Nazari e Suja (2016), Ying, Kookana e Ru (2002).

O log K_{ow} está relacionado de maneira direta com o potencial de bioconcentração de uma substância. O LogK_{ow} é utilizado para prever a sorção de um composto na matéria orgânica, e serve para identificar se o composto tem caráter hidrofóbico, ou seja, se é propenso à partição à matéria orgânica e, em alguns casos, propenso à partição em organismos vivos (bioacumulação). De forma geral, espera-se que compostos com log K_{ow} < 3,0 estejam preferencialmente na fase aquosa, onde poderá acontecer processos de dispersão, diluição, degradação ou até mesmo fotodegradação. Contaminantes com log K_{ow} entre 3,0 e 4,0, são

chamados lipofílicos, pois poderão ser atraídos a partículas lipídicas e sólidas, o que ocasiona o seu depósito nos sólidos em suspensão e sedimentos. Enquanto contaminantes com $\log K_{ow} > 4,0$ são altamente hidrofóbicos e têm um grande potencial de serem encontrados sorvidos nos sólidos. (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; BARREIROS *et al.*, 2016; BITTENCOURT *et al.*, 2016; GHISELLI; JARDIM, 2007; LINTELMANN *et al.*, 2003)..

O $\log K_d$ (coeficiente de distribuição sólido-líquido) descreve a partição dos contaminantes entre as fases sólida e líquida. Juntamente com o coeficiente de partição e a hidrofobicidade, influenciam na distribuição dos contaminantes entre água, material suspenso e sedimento. Essas características devem ser avaliadas para melhorar a eficiência no tratamento de esgoto e água, pois torna-se possível focar em uma fase na qual será mais provável que o contaminante esteja presente. (KRAMER *et al.*, 2018). Em geral, valores de $\log K_d \leq 2,0$ indicam tendência quase nula para a matriz; $\log K_d$ entre 2,0 e 2,7 indica baixa tendência para a sorção do composto, enquanto valores superiores a 2,7 demonstram alta tendência do contaminante de sorção. (TERNES *et al.*, 2004).

Kramer *et al.* (2018) relatam que há uma relação entre $\log K_d$, o $\log K_{ow}$ e a eficiência da remoção em uma ETE. Os compostos com valores mais altos ou mais baixos em ambos os coeficientes têm uma porcentagem menor de persistência no efluente final (<20%), ou seja, uma alta porcentagem de remoção.

Já a constante de dissociação ácida (pK_a), é responsável pelas interações eletrostáticas e pela tendência dos compostos se ionizarem ou dissociarem no meio aquoso. (GHISELLI; JARDIM, 2007).

A solubilidade indica a concentração máxima de uma substância dissolvida e é dependente da temperatura, pH e da presença de materiais particulados ou matéria orgânica nas amostras ambientais. (GHISELLI; JARDIM, 2007). Enquanto o peso molecular está relacionado com a hidrofobicidade de uma substância. Moléculas com alto peso molecular tendem a apresentar menor solubilidade em água. (GHISELLI; JARDIM, 2007; LINTELMANN *et al.*, 2003).

A meia-vida de um poluente pode ser diferente da localização desse composto no ambiente (como água superficial, água subterrânea, solo, sedimento). Além disso, quanto maior a meia-vida, mais persistente o poluente se torna no ambiente. Por exemplo, o E2 possui uma meia-vida de 2-3 dias em águas superficiais e 0,8-1,1 dias em solo. (ADEEL *et al.*, 2017).

As características do 17 β -estradiol, conforme apresentados no Quadro 1, mostram que esse composto possui baixa solubilidade em água, alto valor de log K_{ow} e pKa, o que reforça sua natureza hidrofóbica e lipofílica e o caracteriza como composto bioacumulativo. (BARREIROS *et al.*, 2016). Por ser um composto com baixa solubilidade em água, é de se esperar que a adsorção no solo, sedimento, material particulado em suspensão ou lodo biológico seja um fator significativo na redução da concentração desse hormônio na fase aquosa. Em uma ETE com tratamento biológico, provavelmente uma parte desse hormônio fica retido no lodo (na camada lipolítica das células). (ADEEL *et al.*, 2017).

Embora o Bisfenol A apresente solubilidade em água moderadamente elevada (Quadro 1), o seu valor de log K_{ow} igual a 3,32 permite assumir que tal substância apresenta tendência de ser adsorvida pela matéria orgânica. Uma vez presente no meio ambiente, o bisfenol A pode ser degradado biologicamente. Estima-se que o BPA apresente meia-vida entre 2,5 a 4 dias em águas. (COTRIM *et al.*, 2016; GHISELLI; JARDIM, 2007; LINTELMANN *et al.*, 2003).

A cafeína é uma substância que apresenta um alto valor de pKa (Quadro 1), e possui um K_{ow} menor que 0,1, o que faz com que ela tenha alta solubilidade na água. Portanto, a cafeína pode ser facilmente detectada em ambientes aquáticos, devido a sua alta solubilidade, alta polaridade, e baixo valor de log K_{ow}. (KRAMER *et al.*, 2018). É um composto instável no meio ambiente, tendo tempo de meia vida de 3,5 - 5,2 dias. (BENOTTI; BROWNAWELL, 2007).

Devido as diferentes características dos contaminantes emergentes estudados, os mesmos podem apresentar mecanismos de reações entre as fases líquida e sólida diferentes, como a sorção, transformação biológica, volatilização e outros fatores abióticos. Espera-se que a adsorção no solo, sedimento ou no material particulado em suspensão seja um fator significativo na redução das concentrações dos contaminantes na fase aquosa, gerando uma subnotificação analítica. Salienta-se que o fenômeno de adsorção não remove esses compostos do meio ambiente, somente se tem uma mudança de fase, da líquida para a sólida. (KRAMER *et al.*, 2018).

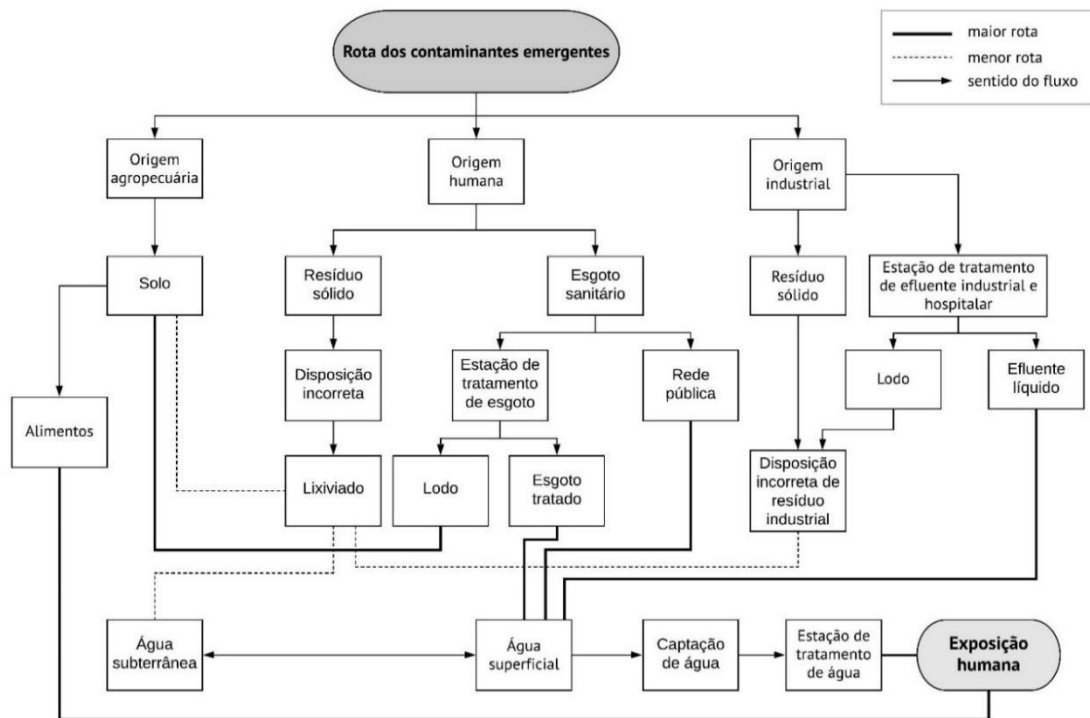
2.5 OCORRÊNCIA E DESTINO NO MEIO AMBIENTE

Ao considerar a presença de contaminantes emergentes no meio ambiente, Nilsen *et al.* (2019) destaca dois aspectos relevantes. O primeiro refere-se ao crescente consumismo da sociedade que contrasta com falhas dos sistemas municipais de saneamento básico que promovem a depreciação dos recursos hídricos e afeta a saúde da população. O segundo aspecto está relacionado a evolução das substâncias sintéticas e presença destes no meio ambiente. A questão preocupante é que os efeitos negativos destas substâncias são potencializados a uma taxa mais rápida do que outros comumente conhecidos, como: concentrações atmosféricas de CO₂, poluição hídrica por nutrientes, destruição de habitat natural e perda de biodiversidade.

O destino e a partição dos CE no ambiente dependem de suas características físico-químicas e das propriedades do meio receptor, como temperatura, pH, matéria orgânica, oxigênio dissolvido, turbidez, presença de outras substâncias, períodos de estiagem e chuvas. (FILHO; ARAÚJO; VIEIRA, 2006; YOU *et al.*, 2015). Alguns desses contaminantes recebem mais atenção do que outros, pois são constantemente detectados.

As fontes potenciais e os caminhos dos CE no meio ambiente até a exposição humana são demonstrados na Figura 2. Normalmente, a rota em direção aos corpos receptores começa com a excreção humana ou animal dos compostos originais e até mesmo seus metabólicos. Entretanto, estas rotas são muito variadas, justamente pela heterogeneidade das características dos poluentes. (BARRIOS-ESTRADA *et al.*, 2018; GOMES *et al.*, 2017).

Figura 2 – Possíveis rotas dos CE no meio ambiente



Fonte: Adaptada de Aquino, Brandt e Chernicharo (2013), Barrios-Estrada *et al.* (2018), Bila e Dezotti (2007) e Gavrilescu *et al.* (2014).

Conforme a Figura 2, a introdução dos CE no meio ambiente se dá por diversas rotas, em que a principal delas é o lançamento de esgoto sanitário, oriundo da rede pública ou das ETE. Uma vez que as ETE não são dotadas de um tratamento que possibilite a remoção de CE e seus metabólitos, eles são lançados diretamente em águas receptoras (rios, riachos, lagos) que podem ser utilizadas como fontes de água potável. (ADEEL *et al.*, 2017; AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; CASTIGLIONI *et al.*, 2018; RICHARDSON; KIMURA, 2017; SODRÉ; LOCATELLI; JARDIM, 2010; TRAN; REINHARD; GIN, 2018).

Além disso, durante o processo de tratamento de esgoto pode ocorrer o transporte dessas substâncias da fase líquida para a sólida, o que resulta na sua presença no material particulado em suspensão, lodo ou biomassa excedente. O uso do lodo gerado nas ETE como fonte de nutrientes e para melhorar a estrutura do solo é uma prática muito comum na agricultura, mas pode representar uma potencial rota de contaminação ambiental. (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; BARBOSA *et al.*, 2016; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Analisando diversas fontes de contaminação, o lançamento de efluentes industriais e hospitalares, também são considerados uma rota importante de contaminação. Da mesma forma, elevadas cargas podem estar associadas à disposição inadequada de resíduos sólidos (em lixões, áreas de descarte irregular, vias públicas, terrenos baldios). Nestas situações, ocorre a lixiviação desses resíduos para a água subterrâneas e, em consequência, para as águas superficiais. (ADEEL *et al.*, 2017). Por fim, cita-se o escoamento superficial e o escoamento de origem agrícola, os quais podem ser considerados uma rota de entrada dos CE. (RICHARDSON; KIMURA, 2017).

Uma preocupação significativa da presença de CE está vinculada a qualidade da água potável distribuída, devido a exposição humana. Sabe-se que as águas superficiais e subterrâneas são as principais fontes de água doce, que, pós-tratamento, chegam à população como água potável. (BAI *et al.*, 2018; MACHADO *et al.*, 2016).

Adicionalmente as rotas apresentadas na Figura 2, podem incluir a distribuição para sedimentos, material particulado em suspensão, lodo, bioacumulação em organismos aquáticos, entre outros.(WILKINSON, *et al.*, 2017). Diversos estudos globais investigaram a ocorrência de E2, BPA e CAF em fase aquosa para diferentes matrizes ambientais. Essas substâncias foram amplamente detectadas em águas superficiais, esgoto bruto e tratado e em água potável. Na Tabela 1 constam algumas pesquisas que apresentam contaminantes emergentes estudados em fase aquosa.

Tabela 1 – Concentrações de E2, BPA e CAF em fase aquosa em diferentes matrizes ambientais

(continua)

Local	Observação	Matriz ambiental	E2 (ng L ⁻¹)	BPA (ng L ⁻¹)	CAF (ng L ⁻¹)	Referência
Brasil (Novo Hamburgo)	Arroio Luiz Rau e arroio Pampa	AS		41,7 – 28.439,6	nd - 517	(PETEFFI <i>et al.</i> , 2019)
Brasil (Santa Maria)	Bacia Cancela-Tamanda e Bacia João Goulart	AS	24 – 150 (Média: 74)			(PIVETTA; GASTALDINI, 2019)
Brasil (Rio Grande)	Canal de São Gonçalo	AS			<LD	(CALDAS <i>et al.</i> , 2019)
Brasil	Resultados de 10 anos de análises no estado de São Paulo	AS AP	2 – 6.806 (Média: 969) 18 – 35 (Média: 25)	2 – 13.016 (Média: 513) 1 – 178 (Média: 23)	19 – 127.000 (Média: 4.823) 2 – 5845 (Média: 548)	(MONTAGNER <i>et al.</i> , 2019)
Brasil (Porto Alegre)	Arroio Dilúvio	AS			100	(ARSAND <i>et al.</i> , 2018)
Brasil (Brasília)	Lago Paranoá (captação de água)	AS AP			2 – 288 (Média: 53) Média: 8,6	(SODRÉ <i>et al.</i> , 2018)
Brasil (Curitiba)	Rio Iguaçu	AS	940		27.000	(IDE <i>et al.</i> , 2017)
Brasil (Curitiba)	Rio Barigui	AS	150 - 740		90 – 1.590	(FILIPPE <i>et al.</i> , 2016)
Brasil (São Carlos)	Rio Monjolinho	AS	<0,04 - 5,36 (Média: 1,96)		<0,04–129.585 (Média: 14.955)	(CAMPANHA <i>et al.</i> , 2015)
Brasil	Rio Piracicaba no estado de São Paulo	AS	90 - 137			(TORRES <i>et al.</i> , 2015)
Brasil	Rio Atibaia, Rio Sorocaba e Rio Cotia	AS	nd	Média: 5,89		(JARDIM <i>et al.</i> , 2012)
Brasil (Campinas)	Rio Atibaia	AS	(Média: 2.516,5)	204 – 13.016	174 – 127.092	(MONTAGNER; JARDIM, 2011)

(continua)

Local	Observação	Matriz ambiental	E2 (ng L ⁻¹)	BPA (ng L ⁻¹)	CAF (ng L ⁻¹)	Referência
Brasil (Campinas)	Rio Atibaia	AS	nd – 7,3	25 – 84		(SODRÉ <i>et al.</i> , 2010)
Brasil (Jaboticabal)	Bacia do Córrego Rico e ETA municipal	AS AP	8,6 – 25,8 6,8			(LOPES <i>et al.</i> , 2010)
Brasil (Belo Horizonte)	Rio da Velhas	AS	1,5 – 36,8			(MOREIRA <i>et al.</i> , 2009)
Brasil (Campinas)	Água de torneira	AP	Média: 110	Média: 160	Média: 220	(SODRÉ; LOCATELLI; JARDIM, 2010)
Brasil (Belo Horizonte)	ETE municipal	EB	<LD	Média: 165		(QUEIROZ, FERNANDA B. <i>et al.</i> , 2014)
Brasil (Curitiba)	Três ETE com tratamentos distintos	EB ET	1.330 – 2.770 490 - 760	1.290 - 84.110 20	5.250 - 9.310 20	(FROEHNER <i>et al.</i> , 2011)
Colômbia (Bogotá)	Estudo do ciclo urbano da água na cidade de Bogotá	EB AS AP		110–22.730 (Média: 1.200) 110 – 76.820 (Média: 220) 100 – 64.370 (Média: 150)		(BEDOYA-RÍOS <i>et al.</i> , 2018)
Estados Unidos (Denver)	Rio South Platte	AS	1960 (Média: 612)	923 (Média: 150)	3760 (Média: 111)	(BAI <i>et al.</i> , 2018)
Estados Unidos	Rio Missouri	AS	nd		49,6 - 224	(WANG, CHUAN <i>et al.</i> , 2011)
Estados Unidos (Nova Jersey)	ETA municipal	AS AP		1.000 220	16 nd	(STACKELBERG <i>et al.</i> , 2007)
Estados Unidos (New Orleans)	Rio Mississippi	AS	0 – 4,5	0 – 147,2	0 – 38,0	(ZHANG <i>et al.</i> , 2007)
Portugal (Lisboa)	ETA municipal	AS AP			8 – 46 2,7 – 46	(GAFFNEY <i>et al.</i> , 2014)

(continua)

Local	Observação	Matriz ambiental	E2 (ng L ⁻¹)	BPA (ng L ⁻¹)	CAF (ng L ⁻¹)	Referência
Itália (Milão)	3 ETE municipal com lodo ativado e UV Rio Lambro	EB ET AS	<LD – 37 (Média: 15,8) <LD Média: 2,44	400–470 (Média: 443) LD – 5,0 (Média: 2,5) Média: 147,02	75.000–113.000 <LD Média: 2.394,28	(CASTIGLIONI <i>et al.</i> , 2018)
Itália	Lago Maggiore	AS AP	nd nd	nd – 1,2 10,5 – 53	23–124 nd	(LOOS <i>et al.</i> , 2007)
Espanha	Rio Turia	AS			161,50 (Média: 4,89)	(CCANCCAPA-CARTAGENA <i>et al.</i> , 2019)
Reino Unido (East e West Sussex)	Junto ao lançamento de esgoto sanitário	AS	<LD – 17,0	<LD – 24,0		(LIU; ZHOU; WILDING, 2004)
China	14 ETE distribuídas pelo território da China	EB ET	3,1 – 83,0 (Média: 6,7) 0,6 - 5,8 (Média: 0,8)	234- 1.527 (Média: 760) 3,1 – 623,6 (Média: 34,6)	46 – 24.108 (Média: 7.886) 0,5 – 376,5 (Média: 36,3)	(BEN <i>et al.</i> , 2018)
China (Xiamen)	3 ETE municipais	EB ET		55,6 – 5.850 (Média:1.300) <LD – 123 (Média: 34)	35,8 – 4.580(Média: 2.300) 2,50 – 414 (Média: 63)	(SUN, QIAN <i>et al.</i> , 2016)
China (Beijing)	ETE municipal sistema A ² O	EB ET	Média: 5 Média: 2,1	Média: 191 Média: 13,0		(ZHU <i>et al.</i> , 2015)
China (Beijing)	ETE municipal de lodo ativado	EB ET	3,7 – 140,0 (Média: 44,7) nd – 8,4 (Média: 1,9)			(ZHOU; ZHA; WANG, 2012)
Índia (Udaipur)	Rio Ahar	AS	4 -28	95 - 299	66 - 37	(WILLIAMS <i>et al.</i> , 2019)
Índia	Rio Ganges	AS			17,5 - 743	(SHARMA <i>et al.</i> , 2019)
Índia (Kerala)	Rio Periyar	AS	<LD			(KHALID <i>et al.</i> , 2018)
Turquia (Istambul)	Avaliação em três ETE com tratamentos distintos	EB ET	8 – 34 2,2 - 8	3 – 11 0,7 - 2		(CAN <i>et al.</i> , 2014)

(conclusão)

Local	Observação	Matriz ambiental	E2 (ng L ⁻¹)	BPA (ng L ⁻¹)	CAF (ng L ⁻¹)	Referência
Croácia e Eslovênia	Rio Sava 3 ETE municipais da Croácia e 3 ETE municipais da Eslovênia	AS EB	713	1,53 – 215 (Média:61,5) 44,3 – 2.620 (Média: 971)	37 – 1.390 (Média: 283) 133 – 49.600 (Média:8.190)	(ČESEN <i>et al.</i> , 2019)
Singapura	Bacias hidrográficas	AS		<2 – 919.5	33,9 – .2980	(YOU <i>et al.</i> , 2015)
Malásia	Rio Langat	AS	<0,17 – 0,20 (Média: 0,05)	1,18 – 8,24 (Média: 3,83)	2,06 – 19,33 (Média: 11,5)	(WEE <i>et al.</i> , 2019)
Egito	ETE municipal de Tezmant	EB ET			6670 – 27.850 <LD – 3.320	(YOUNES <i>et al.</i> , 2018)
Grécia - Ilha de Lesvos	ETE municipal	EB ET		160 – 1.010 130 - 220		(GATIDOU <i>et al.</i> , 2007)
Londres	Rio Hogsmill	AS		<3,87–1420		(WILKINSON <i>et al.</i> , 2017)
França (Paris)	Estuário do Sena ETE municipal com tratamento biológico	AS ET			14 – 159,8 13,5 – 3257,2	(TOGOLA; BUDZINSKI, 2007)

Legenda: E2: 17β-estradiol; BPA: bisfenol A; CAF: cafeína; AS: água superficial; AP: água potável; EB: esgoto bruto; ET: esgoto tratado; nd: não detectado; LD: limite de detecção; A²O: anaeróbio/anóxico/aeróbio (*anaerobic/anoxic/oxic*).

Fonte: Elaborada pela autora.

A Tabela 1 apresenta uma grande variação nas concentrações de E2, BPA e CAF para uma mesma matriz ambiental. Isso indica que há variações espaciais e temporais relacionados com a concentração de cada composto. Além disso, esses compostos também se mostram presentes em águas subterrâneas, mar, solo, sedimentos, material particulado em suspensão, lodo, entre outros. (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2014).

Como exemplo, em um estudo em 12 cidades do norte da China, em matriz de água subterrânea, foram detectados alguns fármacos, produtos de higiene pessoal, E2 e BPA. O BPA foi encontrado nas 12 amostras analisadas, com uma concentração máxima de 35,54 ng L⁻¹. Já o E2 foi detectado em apenas duas amostras, em concentração máxima de 0,11 ng L⁻¹. (LI *et al.*, 2015).

Já no estudo realizado por Deich *et al.* (2020), o objetivo foi avaliar a atividade estrogênica no Mar Báltico, norte da Europa, durante seis campanhas amostrais, totalizando 60 amostras. Em geral, os autores observaram uma tendência sazonal, com um aumento da temperatura da água no final da primavera, as concentrações de estrogênicas de E2 aumentaram (máximo de 0,38 ng L⁻¹), quando a temperatura caiu no outono, as concentrações diminuíram bruscamente e ficaram abaixo do limite de detecção.

Em relação a presença em sedimentos de rios, Gorga *et al.* (2015) analisaram quatro bacias hidrográficas na Espanha e encontraram com uma concentração máxima de 1,6; 117 e 344 ng g⁻¹ para o E2, BPA e CAF, respectivamente. Já em amostras de lodo de uma ETE municipal de lodo ativados, foi detectada a presença de E2 na concentração de 230 ng g⁻¹ peso de sólido seco. (ANDALURI; SURI; KUMAR, 2012).

Este também foi o tema da pesquisa de Froehner *et al.* (2011). Os autores investigaram a presença de E2 em lodo gerado por duas estações de tratamento de esgoto, na cidade de Curitiba/Paraná, as quais utilizavam processos distintos. A primeira estação era composta por um tratamento preliminar, seguido por tanque de aeração. Enquanto na segunda estação o esgoto era tratado por um reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) combinado com precipitação química e flutuação de ar dissolvido. Na primeira planta, foi encontrado uma concentração média de $0,47 \pm 0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ de E2 no lodo e $1,71 \pm 0,09 \mu\text{g L}^{-1}$ na segunda planta. Os autores relatam que o tempo de retenção é essencial para a eficiência da remoção, juntamente com o tipo de tratamento. Além disso, há evidências que a

adsorção do E2 no lodo ocorre rapidamente na primeira meia hora e, em seguida, diminui, permanecendo em fase aquosa.

Loos *et al.* (2007) analisaram 5 amostras de água da chuva, durante março e abril de 2006, com o objetivo de investigar a entrada atmosférica de contaminantes orgânicos no meio ambiente e encontraram valores na faixa de 30 - 182 ng L⁻¹ de CAF, não detectado – 5,5 ng L⁻¹ de BPA. O E2 não foi identificado em nenhuma das amostras.

Em relação ao material particulado em suspensão presente em águas superficiais e no esgoto sanitário bruto e tratado, há poucos estudos sobre a concentração de contaminantes adsorvidos no MPS. (DE SOUSA *et al.*, 2018; GATIDOU *et al.*, 2007). A Tabela 2 apresenta alguns estudos, em nível mundial, que analisaram o MPS a partir de amostras aquosas.

Tabela 2 – Concentrações de material particulado em suspensão em diferentes matrizes ambiental

Local	Observação	Matriz ambiental	E2 ng g ⁻¹ (peso seco)	BPA ng g ⁻¹ (peso seco)	CAF ng g ⁻¹ (peso seco)	Referência
Grécia	Golfo de Thermaikos	Mar	<LD	26–160 (Média: 70)		(ARDITSOGLOU; VOUTSA, 2012)
Grécia	ETE municipal	EB ET		660 – 3.750 770 – 10.400		(GATIDOU <i>et al.</i> , 2007)
Brasil	Rio Jundiaí	AS	nd – 63,4		126 - 3301	(SOUSA <i>et al.</i> , 2018)
Londres	Rio Hogsmill	AS		nd		(WILKINSON <i>et al.</i> , 2017)
China	Estuário de Humen	AS		0,44 – 1,65		(YANG <i>et al.</i> , 2016)

Legenda: E2: 17β-estradiol; BPA: bisfenol A; CAF: cafeína; AS: água superficial; EB: esgoto bruto; ET: esgoto tratado; nd: não detectado; LD: limite de detecção.

Fonte: Elaborada pela autora.

A análise dos MPS torna-se extremamente importante pois, devido as propriedades físico-químicas de vários contaminantes orgânicos, os mesmos podem apresentar alta afinidade por essa matriz. (DE SOUSA *et al.*, 2018). Conforme demonstrado na Tabela 2, há poucos estudos sobre a ocorrência e presença de CE nessa matriz ambiental.

Finalmente, um aspecto ambiental mais abrangente é abordado por Wee *et al.* (2019) em seu estudo. Os autores apontam que as mudanças climáticas

provavelmente afetam a ocorrência e distribuição dos CE. Isto ocorre, principalmente, devido ao aumento do uso de substâncias químicas e pesticidas, o que gera uma maior distribuição ambiental com base em variáveis físicas (temperatura, intensidade de chuvas e padrão de vento alterados), químicas (degradação e transformação) e biológicas (mudanças na atividade microbiana do solo e da água).

2.6 EFEITOS À SAÚDE E AO MEIO AMBIENTE

Além de efeitos ao meio ambiente, um fator de preocupação é a consequência destas substâncias a saúde humana. Os efeitos prejudiciais dos DE incluem a redução na contagem de espermatozóides nos homens, câncer de mama e testicular, obesidade (principalmente em crianças), problemas no sistema reprodutivo, alterações no sistema imunológico e feminização de várias espécies (principalmente peixes). (ASHFAQ *et al.*, 2018; BILA; DEZOTTI, 2007; CAN *et al.*, 2014). Dados os efeitos adversos que essas substâncias podem causar no homem e na vida animal, é de extrema importância conhecer as concentrações e o efeito no organismo. (SOLANO *et al.*, 2015).

Nazari e Suja (2016) relatam que em animais de pequena massa e tamanho corporal sofreram diversos efeitos quando expostos aos DE no ambiente. A pesquisa mostra que a exposição a efluentes industriais resultou em deformação e mortalidade de embriões. Efluentes de indústrias de celulose e papel afetou a reprodução e crescimento de peixes e aves que comeram peixes expostos a DE desenvolveram problemas de tireóide. Já o lançamento de esgoto sanitário causou a feminização em peixes (machos mudando para fêmeas). Além disso, os DE podem afetar não apenas o indivíduo exposto, mas, também, seus filhos e as gerações subsequentes.

Em fêmeas, as substâncias consideradas DE podem ser transferidas aos embriões, fetos ou filhotes através de ovos, placenta, leite materno, o que pode afetar o desenvolvimento de diversas espécies. Em machos, pode causar a redução na produção de espermatozóides e anomalias no sistema reprodutivo. (NOHYNEK *et al.*, 2013; USEPA, 1997)

Buscando identificar o potencial de uma substância de causar efeito ao organismo, algumas pesquisas indicam a utilização de bioensaios *in vitro* (cultura de

células) e *in vivo* (animais de laboratório). Os bioensaios mais utilizados são o vitelogenina (VTG) e *Bioluminescent Yeast Estrogen Screen* (BLYES) – ensaio com tela de levedura, utilizado para análise de hormônios. (BILA; DEZOTTI, 2007).

A VTG é uma proteína presente no plasma sanguíneo de peixes e possui um importante papel no sistema reprodutivo desses animais. É sintetizada no fígado e regulada por estrogênios. Em espécies masculinas, a VTG também está presente, mas em baixa concentração. (CHANG *et al.*, 2009; GHISELLI; JARDIM, 2007; NAZARI; SUJA, 2016). A indução da vitelogenina e sua detecção em peixes machos é usada como bioindicador da presença DE em ambientes aquáticos. (FILHO; ARAÚJO; VIEIRA, 2006; GHISELLI; JARDIM, 2007; SCHMID *et al.*, 2002).

Conforme Andaluri; Suri; Kumar (2012), esta feminização de peixes machos ocorre em concentrações baixíssima de E2. Panter, Thompson e Sumper (1998) analisaram por 21 dias peixes machos (*Pimephales promelas*) expostos a concentrações de 10, 32, 100, 320 e 1.000 ng L⁻¹ de E2. Os autores relataram aumento no nível de vitelogenina e inibição do crescimento testicular para todas as concentrações, mas ressaltam que para as duas maiores houve uma total síntese de VTG e inibição testicular.

Já Folmar *et al.* (2000) observaram relações estatisticamente significativas ($p < 0,05$) entre a indução da síntese de VTG em peixes machos (*Cyprinodon variegatus*) e concentrações de E2 superiores a 100 ng L⁻¹.

Woods e Kumar (2011) analisaram uma espécie nativa de peixes machos (*Melanotaenia fluviatilis*), conhecidos como peixe-arco-íris, em água doce na Austrália. O peixe-arco-íris foi exposto a 0, 1, 5, 10, 50 ou 100 ng L⁻¹ de E2 durante 7 dias. Os peixes expostos a 10 ng L⁻¹ de E2 tiveram, em média, um aumento de 100 vezes na síntese de VTG, em comparação com peixes controle, o que indica que o peixe-arco-íris é uma espécie sensível para efeitos estrogênicos.

E, Seki *et al.* (2005) estudaram os efeitos crônicos do E2 em peixes (*Oryzias latipes*) ao longo de duas gerações sob exposição contínua ao E2 (0,939, 2,86, 8,66, 27,9, 92,4 ng L⁻¹). A exposição parental foi iniciada em embriões dentro de 12 horas após a fertilização e continuou por até 101 dias. Os objetivos da avaliação incluíram avaliar o desenvolvimento embriológico, incubação, sobrevivência pós-incubação, crescimento, diferenciação gonadal, reprodução e níveis de VTG. Nenhum efeito relacionado à concentração de E2 foi observado no nascimento, mortalidade pós-incubação e crescimento. No entanto, os autores observaram uma diferenciação

gonadal anormal, indução de VTG e comprometimento reprodutivo em concentração de 8,66 ng L⁻¹ de E2.

Em outro estudo, realizado por Imai, Koyama e Fuji (2005), a reprodução de peixes (*Oryzias javanicus*), especialmente os machos, pode ser afetada em concentrações de 16 ng L⁻¹ de E2. Gagné *et al.* (2001) relatam que pequenas concentrações de E2 em efluentes sanitários é capaz de induzir a síntese de VGT em mexilhões de água doce.

Sun *et al.* (2019) investigaram os efeitos do E2 e BPA na deposição lipídica e resposta antioxidante no peixe-zebra masculino. Os peixes expostos a 200 ng L⁻¹ de E2 e 100 µg L⁻¹ de BPA apresentou uma maior deposição lipídica em comparação com altas concentrações. No entanto, as altas concentrações de E2 e BPA (2.000 ng. L⁻¹ e 2.000 µg L⁻¹ respectivamente) aumentaram a inflamação e a resposta antioxidante. Além disso, o BPA causou maiores danos ao desenvolvimento da gônada de peixes e peroxidação lipídica mais grave em comparação ao E2. No geral, os resultados sugerem que os efeitos tóxicos de E2 e BPA no peixe-zebra são dependentes da concentração.

Em relação a culturas irrigadas com efluentes oriundos de ETE municipal, os contaminantes sulfametoxazol (antibiótico) e 17α-etinilestradiol (hormônio sintético) foram associados ao potencial risco à saúde humana decorrente da ingestão alimentar de culturas irrigadas, principalmente arroz. (DELLI COMPAGNI *et al.*, 2020).

Uma forma de se avaliar os riscos ambientais pela presença de CE baseia-se na comparação de *Measured Environmental Concentrations* (MEC) - concentrações ambientais previstas/medidas com a *Predicted no-effect Concentration* (PNEC) - concentração prevista sem efeito para uma dada substância. A PNEC é avaliada para três níveis tróficos (algas, microcrustáceo e peixes) e pode ser dita como o limite de concentração de efeitos nocivos a organismos provavelmente não ocorrerão. Razões MEC/PNEC inferiores a 0,1 são consideradas aceitáveis pois indicam nenhum risco, proporções entre 0,1 e 1 são classificadas como precisam de mais pesquisas e proporções maiores ou iguais a 1 são aquelas que implicam em riscos e requerem avaliação detalhada. (SODRÉ, DUTRA e DOS SANTOS, 2018).

Caldwell *et al.* (2012) encontraram um valor de PNEC de 2,0 ng L⁻¹ para o E2. Para o BPA, se obteve um PNEC de 60 ng L⁻¹ (YOU *et al.*, 2015). Para a CAF, o valor de PNEC foi de 5.200 ng L⁻¹. (YOU *et al.*, 2015).

Foi verificado que o BPA induz a alteração em células adiposas (armazenam gorduras e regulam a temperatura corporal) *in vitro* e aumenta a massa do tecido adiposo *in vivo*. Em animais de laboratório, a exposição a baixos níveis de BPA durante o período perinatal causou o aumento dos níveis de leptina (hormônio relacionado à saciedade e à obesidade) no sangue. O excesso de peso eleva a síntese hormonal dos adipócitos e, conseqüentemente, os níveis plasmáticos de leptina. Logo, pessoas obesas terão altos níveis de leptina no sangue. O BPA altera, também, o número e o tipo de neurônios no hipotálamo dos animais em desenvolvimento. (CHOU; HENDERSON, 2014; REBULI e PATISAUL, 2016). Além disso, suspeita-se que o BPA possa afetar o desenvolvimento humano durante todo o período fetal e pode ser carcinogênico. (LIANG *et al.*, 2014)

Tse *et al.* (2017) realizaram a primeira investigação sobre a possível relação exposição-resposta entre a exposição cumulativa ao BPA e o aumento do câncer de próstata em homens chineses de Hong Kong. Para isso, foram analisados 431 casos de câncer de próstata recém-diagnosticados (homens entre 34-84 anos) e 402 controles (homens diagnosticados com outras doenças). Através da análise de regressão linear, os autores obtiveram uma relação positiva entre o índice de exposição cumulativa ao BPA e o câncer de próstata (OR = 1,57, IC 95%: 1,01 a 2,44). Este estudo forneceu a primeira evidência epidemiológica de que a exposição crônica ao BPA ambiental estava associada a um risco elevado de câncer de próstata. Cabe mencionar que estudos sobre a exposição ao BPA em ratos fêmeas, indicam o aumento da suscetibilidade ao câncer mamário. (BETANCOURT *et al.*, 2011; SOLANO *et al.*, 2015).

Li *et al.* (2011) analisaram o nível de BPA na urina de 218 homens com e sem exposição ao BPA em local de trabalho e verificaram uma associação estatisticamente significativa com a concentração reduzida de espermatozoides, diminuição na contagem total de espermatozoides, diminuição da vitalidade e motilidade espermática, quando comparado com homens que não tinham níveis de BPA na urina. A associação também demonstrou uma relação dose-resposta entre o aumento do nível de BPA na urina e a redução na qualidade do sêmen. Vitku *et al.* (2016) também relatam que o BPA pode contribuir negativamente para o estado final da qualidade de esperma e influencia o desenvolvimento testicular e a manutenção da espermatogênese.

Gounden *et al.* (2019) analisaram mulheres grávidas (mães e filhos) de uma população sul-africana e detectaram BPA em mais de 25% de amostras de sangue materno e do cordão umbilical, os autores relatam que a exposição ao BPA durante o desenvolvimento inicial, particularmente no útero, tem sido associada a uma ampla gama de patologias, como parto prematuro, baixo peso ao nascer, síndrome do ovário policístico, câncer de mama.

Huang *et al.* (2019), examinaram 850 mulheres durante o 1º, 2º e 3º trimestres de gestação os níveis de BPA na urina. Os autores observaram uma associação significativa de gestação reduzida e ao aumento do risco de nascimento prematuro com a exposição de BPA durante a gravidez. Ainda destacaram a importância de eliminar a exposição a essa substância durante a gestação.

Braun *et al.* (2009) analisaram a associação entre a exposição pré-natal ao BPA e o comportamento em crianças de 2 anos em 249 mãe e filhos, nos Estados Unidos. A associação entre essas concentrações foi analisada por regressão linear. Os autores obtiveram uma concentração média de BPA de 1,8, 1,7 e 1,3 ng L⁻¹ para 16 semanas de gestação, 26 semanas e nascimento, respectivamente. Para crianças de 2 anos, uma média de 47,6 ± 7,8 ng L⁻¹ para externalizantes (problemas de comportamentos agressivos) e 44,8 ± 7,0 ng L⁻¹ para internalizantes (problemas de ansiedade/depressão e isolamento/depressão). As concentrações de BPA coletadas por um período de 16 semanas foram fortemente associadas aos externalizantes ($\beta = 2,9$; IC 95%, 0,2-5,7) e essa associação foi mais forte nas meninas do que nos meninos. Os resultados sugerem que a exposição pré-natal ao BPA pode estar associada a comportamentos externalizantes, principalmente em crianças do sexo feminino.

Outro estudo relatou que a exposição de crianças (idades de 3 e 6 anos) ao BPA esteve associado a níveis de Imunoglobulina E, o que pode aumentar o risco de desenvolvimento de doenças alérgicas em crianças, principalmente em meninas. (WANG; CHEN; BORNEHAG, 2016).

Calafat *et al.* (2008) detectaram o BPA em amostras de urina de 92,6% de mais de 2500 participantes maiores de 6 anos de idade do estudo da NHANES (Pesquisa Nacional de Saúde e Nutrição), nos Estados Unidos da América em 2003-2004. A partir da média geométrica de mínimos quadrados, as crianças apresentaram concentrações significativamente maior de BPA (4,5 µg L⁻¹) do que os adolescentes (3,0 µg L⁻¹) e adultos (2,5 µg L⁻¹).

Van Woerden *et al.* (2019) analisaram as concentrações de BPA na urina de adultos entre 18 e 25 anos em comparação com adultos com mais de 26 anos, entre 2003 e 2004. Por meio de modelos lineares, realizaram associações entre as características sociodemográficas, faixa etária, IMC (índice de massa corporal) e BPA. Os adultos emergentes apresentaram uma maior concentração logarítmica de BPA do que os adultos com mais de 26 anos de idade ($\beta = 0,153$, $p = 0,004$; $\beta = 0,544$, $p < 0,001$). A concentração de BPA no sexo masculino foi menor que a das mulheres ($\beta = -0,188$, $p < 0,001$; $\beta = 0,203$, $p < 0,001$). Os resultados desse estudo indicam que os adultos entre 18 e 25 anos tiveram exposições mais altas ao BPA do que adultos com mais de 26 anos em 2003-2004 e houve sugestões de que a concentração de BPA em entre 18 e 25 anos em 2013-2014 foi menor do que a de adultos com mais de 26 anos e que a exposição ao BPA está associada a um IMC mais alto.

Um total de 343 amostras de urina foram coletadas em crianças de 6 a 8 anos de escolas públicas na cidade de Ceilândia, no Distrito Federal, Brasil. O BPA foi encontrado em 89,5% das amostras investigadas, com concentrações variando de 0,11 a 123 ng/mL. A concentração média de BPA foi de 3,88 ng L⁻¹. Esses resultados reforçam a necessidade de programas de monitoramento e sugerem possíveis relações entre os níveis urinários de BPA e indicadores socioeconômicos. (MOURA *et al.*, 2020).

A cafeína apresenta muitos benefícios à saúde, como aumento da atenção, humor, concentração, melhora o desempenho mental e estado de alerta e possui efeito termogênico, o que acelera o metabolismo. Mas também pode apresentar alguns efeitos adversos, como insônia, aumento da frequência cardíaca e pressão sanguínea, tremores. (KUMAR *et al.*, 2018).

Grande parte dos estudos sobre avaliações de riscos dos CE são baseados em organismos e substâncias únicas, sem considerar os efeitos sinérgicos e antagônicos que podem ocorrer quando várias substâncias e organismos estão presentes. É difícil analisar esses efeitos em conjunto, mas não é realista supor que essas substâncias estão presentes individualmente no meio ambiente. (OBERG; LEOPOLD, 2019). Devido à complexidade dessas misturas ambientais, é necessário priorizar as misturas de CE relevantes e seus efeitos para estudos futuros, pois, em alguns casos, as misturas de CE podem levar a maior bioacumulação e efeitos mais

fortes do que seria esperado com um único CE. (JACOB *et al.*, 2020; NILSEN *et al.*, 2019).

2.7 ANÁLISE DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Neste item será apresentado os métodos relatados na literatura para o preparo e análise dos contaminantes.

2.7.1 Preparo da Amostra

A preparação da amostra é considerada a principal etapa na metodologia analítica para determinação e quantificação de contaminantes emergentes. (OHORO *et al.*, 2019). Pode incluir procedimentos de filtragem, ajuste de pH, extração e pré-concentração, a fim de garantir que os analitos sejam encontrados nos níveis de concentração necessário. (DIMPE; NOMNGONGO, 2016). Relacionado a determinação de contaminantes emergentes em matrizes ambientais, um panorama sobre o preparo de amostras líquidas e sólidas (somente MPS) e o método analítico utilizado, é demonstrado nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Métodos analíticos para a determinação de contaminantes emergentes em amostras aquosas

(continua)

Matriz	Preparo da amostra			Tipo de cartucho empregado na Extração	Equipamento utilizado	LD – LQ (ng L ⁻¹)	Referência
	Amostragem	Ajuste de pH	Filtração em membranas				
AS	Frascos de vidro âmbar e refrigerada a 4°C até análise	CAF: pH ajustado para 9. BPA: pH ajustado para 3	GF/F 47 mm, 0,45µm	SPE - HLB	GC-MS		(PETEFFI <i>et al.</i> , 2019)
AS					LC-MS	E2: 24	(PIVETTA; GASTALDINI, 2019)
AS	Frascos de vidro âmbar e refrigerada a 4°C até análise	pH ajustado para 3		SPE	LC-ESI-MS/MS	CAF: 40	(CALDAS <i>et al.</i> , 2019)
AS e AP	Frascos de vidro âmbar e refrigerada a 4°C até análise (máximo 48 horas)			SPE - HLB	LC-MS/MS		(MONTAGNER <i>et al.</i> , 2019)
AS	Adição de formaldeído 0,1% nas amostras para inibição microbiana		membrana de celulose de 5, 3, 1,2 e 0,45 µm	SPE - HLB	LC-qTOF-MS/MS	CAF: 10	(ARSAND <i>et al.</i> , 2018)
AS e AP	Frascos de vidro âmbar e refrigerada		membranas de nitrocelulose de 0,45 µm	SPE - HLB	LC-MS/MS	CAF: 0,32- 1,01	(SODRÉ <i>et al.</i> , 2018)
AS	Frascos de vidro âmbar e refrigerada a 4°C até análise	pH ajustado para 3	membrana de acetato de celulose 0,45 µm	SPE - C18	HPLC-DAD	E2: 26,7 - 89,0 CAF: 8,2 – 27,4	(IDE <i>et al.</i> , 2017)
AS		pH ajustado para 3	Membranas de acetato de celulose 0,45 µm	SPE – C18	HPLC-DAD		(FILIPPE <i>et al.</i> , 2016)
AS	Amostras refrigerada a 4°C e analisadas em até 48 horas			SPE - HLB	LC-MS/MS		(CAMPANHA <i>et al.</i> , 2015)
AS	Frascos de vidro âmbar		GF/F 0,45 µm	SPE - HLB	LC-MS/MS	E2: 0,7 – 7,0	(TORRES <i>et al.</i> , 2015)

(continua)

Matriz	Preparo da amostra			Método de extração - Tipo de cartucho	Método analítico	LD – LQ (ng. L ⁻¹)	Referência
	Amostragem	Ajuste de pH	Filtração em membranas				
AS e AP	Adição de 0,1 g de ácido ascórbico para evitar a reação com cloro livre		GF/F 0,7 µm	SPE	HPLC/MS–ESI		(STACKELBERG <i>et al.</i> , 2007)
AS	Frascos de vidro âmbar	pH ajustado para 2-3		SPE – C18 e SDB-XC	GC-MS		(ZHANG <i>et al.</i> , 2007)
AS e AP	Na amostra de AP, foi adicionado 10 mg de ácido ascórbico	pH neutro		SPE - HLB	UPLC-ESI-MS/MS	CAF: 0,03 -0,10	(GAFFNEY <i>et al.</i> , 2014)
AS, EB e ET	Frascos de polipropileno e armazenadas no escuro a -20°C até a análise		Membrana de celulose 0,45µm	SPE - HLB	LC-MS/MS		(CASTIGLIONI <i>et al.</i> , 2018)
AS e AP	Frascos de vidro âmbar e refrigerada a 4°C até análise		Amostras não foram filtradas	SPE - HLB	LC–MS/MS	E2: 0,1 BPA: 10 CAF: 5	(LOOS <i>et al.</i> , 2007)
AS				SPE - HLB	UPLC–QTOF MS		(CCANCCAPA-CARTAGENA <i>et al.</i> , 2019)
AS			GF/F 0,7 µm	SPE - C18, HLB	GC–MS	E2: 3,4 – 11,2 BPA: 5,3 – 17,4	(LIU; ZHOU; WILDING, 2004)
EB e ET	Frascos de vidro âmbar e refrigerada a 4°C até análise (máximo 2 dias)	pH ajustado para 3	GF/F	SPE - HLB	UPLC-MS/MS	E2: 0,5 BPA: 0,7 CAF: 0,73	(BEN <i>et al.</i> , 2018)
EB e ET	Refrigerada a 4°C até análise	pH ajustado para 2	GF/F 0,45 µm	SPE - HLB	LC-QqQ-MS	BPA: 1,0 CAF: 0,1	(SUN <i>et al.</i> , 2016)
EB e ET	Frascos de vidro âmbar e adição de metanol (1%) para inibição microbiana	pH ajustado para 3	GF/F	SPE - HLB	UPLC-MS/MS	E2: 0,6 BPA: 1,0	(ZHU <i>et al.</i> , 2015)

(conclusão)

Matriz	Preparo da amostra			Método de extração - Tipo de cartucho	Método analítico	LD – LQ (ng. L ⁻¹)	Referência
	Amostragem	Ajuste de pH	Filtração em membranas				
EB e ET	Frascos de vidro âmbar e refrigerada a 4°C até análise (máximo de 12h)	pH ajustado para 3	membrana de celulose de 0,45µm	SPE - HLB	GC-MS		(ZHOU; ZHA; WANG, 2012)
AS	Frascos de vidro âmbar e refrigerada a 4°C até análise		GF/F0.7 µm	SPE - Oasis HLB	LC-MS/MS ou GC-MS/MS		(WILLIAMS <i>et al.</i> , 2019)
AS	Amostras foram armazenadas em -25°C até análise.	pH ajustado para 2	Membrana de 1,2 µm	SPE - HLB	LC-MS/MS		(SHARMA <i>et al.</i> , 2019)
AS	Frascos de polipropileno e refrigerada a 4°C até análise		GF/F	SPE – C18	LC-Q-ToF-MS	E2: 25 – 75,9	(KHALID <i>et al.</i> , 2018)
EB e ET	Frascos de vidro âmbar e refrigerada a 4°C até análise		GF/F 0,45 µm	SPE – C18	GC-MS		(CAN <i>et al.</i> , 2014)
AS e EB	Frascos de vidro âmbar e refrigerada a -20°C até análise	pH ajustado para 2	GF/F 0,45 µm	SPE - HLB	GC-MS		(ČESEN <i>et al.</i> , 2019)
AS	Frascos de vidro âmbar e refrigerada a 4°C até análise	pH ajustado para 2	membrana de celulose de 0,45 µm	SPE - HLB	LC-MS/MS	BPA: 0,5 CAF: 1	(YOU <i>et al.</i> , 2015)
AS	Frascos de vidro âmbar, adição de ácido ascórbico e refrigerada a 4°C até análise (máximo 48 horas)	pH ajustado para 2	GF/F 0.2 µm e 47mm	SPE - HLB	LC-MS/MS	E2: 0,17 BPA: 0,03 CAF: 0,01	(WEE <i>et al.</i> , 2019)
EB e ET	Frascos de vidro âmbar e refrigerada a 4°C até análise	pH ajustado para 2	GF/F 0,45 µm	SPE	UPLC-MS/MS	CAF:0,31 –0,95	(YOUNES <i>et al.</i> , 2018)
AS	Frascos de vidro âmbar e refrigerada a 4°C até análise (máximo 48 horas)		GF/F 0,7 µm	SPE – C18	GC-MS		(GATIDOU <i>et al.</i> , 2007)
AS	Frascos de vidro âmbar		GF/F 0,7 µm	SPE - Strata X	HPLC-MS/MS		(WILKINSON <i>et al.</i> , 2017)

Legenda: AS: água superficial; AP: água potável; EB: esgoto bruto; ET: esgoto tratado; SPE: extração em fase sólida; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação; GF/F: membranas de filtro de vidro (*glass microfiber filters*); E2: 17β-estradiol; BPA: bisfenol A; CAF: cafeína;

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 4 – Determinação analítica de contaminantes emergentes em material particulado em suspensão

Matriz ambiental de origem dos sólidos	Preparo da amostra (membrana utilizada para filtragem da amostra líquida) e Método de Extração	Pré-concentração	Método analítico	Referência
Mar	- Extração assistida por ultrassom; - Acetato de etila e acetona:metanol (1:1)	SPE - HLB	GC-MS	(ARDITSOGLOU; VOUTSA, 2012)
Esgoto bruto e tratado	- Filtros foram secos em estufa (60 °C) até peso constante e armazenados a -18°C até a análise; - Extração assistida por ultrassom (50°C por 30 min) - 5 mL de metanol e 3 mL de água ultrapura - Amostras centrifugadas	SPE – C18	GC-MS	(GATIDOU <i>et al.</i> , 2007)
Água superficial	- Extração assistida por ultrassom (frequência de 40 kHz) - Extração sucessivamente pelas seguintes etapas: (a) 5 mL de metanol; (b) 5 mL de metanol: água (1: 1, v / v); (c) 2 mL de acetona; e (d) 3 mL de metanol: água (1: 2, v / v; com ajuste de pH para 2 com ácido fórmico. Cada etapa teve duração de 10 min; - Centrifugadas a 5000 rpm por 5 min.	SPE - HLB	UHPLC-MS	(SOUSA <i>et al.</i> , 2018)
Água superficial	- Os filtros contendo MPS foram secos ao ar por 72 h no escuro a 21,3 ± 0,37 °C antes da extração; - Extração assistida por ultrassom (40°C por 20 min); - 20 mL de metanol:acetonitrila (25:75, v/v) com ácido acético a 1% .	SPE – Strata X	HPLC-MS/MS	(WILKINSON <i>et al.</i> , 2017)
Água superficial	- Extração de líquido pressurizado	SPE - HLB	GC-MS	(YANG <i>et al.</i> , 2016)
Água superficial	- Extração assistida por ultrassom durante 30 min, com 10 mL de metanol. O extrato de metanol foi extraído novamente com 10 mL de acetona e 10 mL de diclorometano	SPE – C18	GC-MS	(ZHANG <i>et al.</i> , 2007)

Fonte: Elaborada pela autora.

Os métodos de pré-concentração de amostras mais utilizados são a extração em fase sólida - *Solid Phase Extraction* (SPE), extração líquido-líquido - *Liquid-Liquid Extraction* (LLE) e a microextração em fase sólida - *Solid Phase Microextraction* (SPM). A SPE é a técnica mais empregada para amostras aquosas, como águas superficiais e efluentes líquidos. (DA SILVA; COLLINS, 2011).

Para amostras líquidas, onde o objetivo é analisar somente a fase aquosa, é necessária uma filtração da amostra, por meio de membranas, antes da etapa de pré-concentração, a fim de evitar o entupimento dos cartuchos de extração. (DE SOUSA *et al.*, 2018). Portanto, para a análise do material particulado em suspensão retidos nas membranas, é necessária a extração das substâncias ali retiradas, antes da etapa de SPE. (GATIDOU *et al.*, 2007).

Vários métodos de extração para materiais sólidos, como os MPS, têm sido utilizados, como a extração Soxhlet, Extração Assistida por Ultrassom - *Ultrasound-Assisted Extraction* (UAE), Extração Assistida por Microondas - *Microwave-Assisted Extraction* (MAE) e Extração de Líquido Pressurizado - *Pressurized-Liquid Extraction* (PLE). Já para as técnicas instrumentais de detecção e quantificação, permanecem a GC e LC, acoplada à espectrometria de massa. (GATIDOU *et al.*, 2007; MARTÍN-POZO *et al.*, 2019)

2.7.1.1 Extração em Fase Sólida

A SPE é uma técnica de separação líquido-sólido empregada com o objetivo de isolar e concentrar analitos e eliminar os interferentes ou impurezas de uma amostra. Basicamente, os analitos contidos em uma matriz aquosa são retidos após passarem por um cartucho de extração contendo um material sorvente. (CALDAS *et al.*, 2011)

A eficácia da SPE está ligada a escolha do sorvente a ser utilizado, que pode ser em forma de disco ou cartuchos. Sorventes de fases reversa (apolar), como o C18 (ligados quimicamente à sílica) e de fases poliméricas, como o HLB, são os mais utilizados em análises ambientais. (JARDIM, 2010; RODRIGUEZ-MOZAZ; ALDA; BARCELÓ, 2005). Os sorventes de fase reversa, geralmente são utilizados para concentração de compostos não polares a modernamente polares. (RODRIGUEZ-MOZAZ; ALDA; BARCELÓ, 2007).

Os sorventes à base de sílica apresentam como desvantagem o fato de serem instáveis no intervalo $2 < \text{pH} < 8$, sendo necessário o ajuste de pH da amostra em muitos casos. (JARDIM, 2010). O sorvente C18 foi identificado como um dos melhores sorventes para a extração simultânea de diversos CE. (KHALIK; ABDULLAH, 2017; LIU; ZHOU; WILDING, 2004; TOGOLA; BUDZINSKI, 2007).

De forma geral, os procedimentos de extração em fase sólida são divididos em quatro etapas: a) condicionamento do sorvente: destina-se a ativar o material sorvente com o solvente mais adequado; b) introdução da amostra: quando ocorre a retenção do analito e as vezes de alguns interferentes; c) limpeza ou *clean-up*: tem como objetivo eliminar compostos provenientes da matriz, os quais podem interferir no método analítico d) eluição do analito: tem como objetivo desprender os analitos de interesse. (JARDIM, 2010).

2.7.1.2 Extração Assistida por Ultrassom

A extração assistida por ultrassom (UAE) é amplamente utilizada para a detecção de contaminantes emergentes em matrizes sólidas, é um método barato e eficaz quando comparado aos métodos de extração convencionais para análise em matrizes sólidas. (OHORO *et al.*, 2019; PÉREZ-LEMUS *et al.*, 2019). Por exemplo, a extração UAE utiliza um volume de solvente e tempo 10 vezes menor do que a extração por Soxhlet. (MARTÍN-POZO *et al.*, 2019; OHORO *et al.*, 2019; ZULOAGA *et al.*, 2012).

Durante o banho de ultrassom, ocorre a propagação de uma onda de ultrassom em meio líquido, que resulta na formação de bolhas. Esta formação de bolhas é a cavitação, a qual reduz consideravelmente o tempo de extração usado em Soxhlet. (ZULOAGA *et al.*, 2012).

O método de UAE pode ser utilizado com qualquer solvente. A extração de analitos depende, principalmente, da polaridade do solvente, da natureza e uniformidade da amostra, da frequência do ultrassom e do tempo de sonificação. (PÉREZ-LEMUS *et al.*, 2019; ZULOAGA *et al.*, 2012).

O procedimento de UAE não é suficientemente seletivo, portanto, posteriormente a esse processo, torna-se necessário uma etapa de limpeza (pré-concentração), como a SPE. (PÉREZ-LEMUS *et al.*, 2019).

2.7.2 Método analítico

Métodos analíticos estão disponíveis para a determinação de CE em amostras ambientais, como água, efluentes, solo e sedimentos. Pelo fato desses contaminantes estarem presentes nessas amostras em baixos níveis ($\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1}), há necessidade de métodos com alta especificidade e capazes de atingir esses níveis. (ARSAND *et al.*, 2018).

Em resumo, a Cromatografia Líquida - *Liquid Chromatography* (LC), e Cromatografia Gasosa - *Gas Chromatography* (GC) são amplamente utilizadas. A associação da GC ou LC à espectrometria de massas - *Mass Spectrometry* (MS) permite uma melhor seletividade dos analitos. (ACEÑA *et al.*, 2015; ARSAND *et al.*, 2018; CASTIGLIONI *et al.*, 2018; GAFFNEY *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2019; TEODOSIU *et al.*, 2018). O que diferencia ou determina a escolha de uma das técnicas são as características da substância em estudo. Se a molécula possui características das quais a definem como voláteis e semivoláteis, utiliza-se a técnica de GC. A LC, diferentemente da GC, não é limitada por fatores como volatilidade, permite a análise de compostos com alto peso molecular e principalmente compostos solúveis em água. (BILA; DEZOTTI, 2007; RODRIGUEZ-MOZAZ, ALDA e BARCELÓ, 2007).

Grande parte dos CE são compostos moderadamente polares, não voláteis e não estáveis ao calor. Portanto, é difícil usar a GC para sua análise sem derivatização prévia. (OHORO *et al.*, 2019).

Nos últimos 20 anos, a cromatografia líquida com espectrometria de massa, tornou-se a técnica analítica mais utilizada para amostras ambientais, devido a maior sensibilidade e seletividade na análise de elementos traços, determinação simultânea de muitos compostos, principalmente os polares, e redução do limite de detecção. Embora o uso da MS, permita aumentar a sensibilidade, normalmente é necessário um procedimento de pré-concentração da amostra a fim de atingir baixos limites de detecção. (BARCELÓ; PETROVIC, 2007; KHALID *et al.*, 2018; RODRIGUEZ-MOZAZ, ALDA e BARCELÓ, 2007).

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura realizada por meio de duas fases, sendo elas: fase estacionária (fase fixa) e fase móvel. Os componentes da amostra, com o auxílio da fase móvel, são transportados ao longo do sistema e passam pela fase estacionária, onde ocorre

a separação seletiva dos compostos. (ACEÑA *et al.*, 2015; BARCELÓ; PETROVIC, 2007).

As fases estacionárias mais utilizadas na LC são do tipo fase reversa, na qual a fase móvel é polar e a fase estacionária é apolar, com base de sílica com grupos C18. Já as fases móveis mais utilizadas são misturas de metanol:água ou acetonitrila:água. (DA SILVA; COLLINS, 2011).

Quando se utiliza o detector espectrômetro de massas (MS) e o processo de ionização por *eletrospray* (ESI), utiliza-se modificadores, como o ácido fórmico e acetato de amônia, com o objetivo de favorecer o processo de ionização dos analitos através do ajuste de pH do meio, o que melhora suas interações com a fase móvel e a fase estacionária. (BARCELÓ; PETROVIC, 2007; DA SILVA; COLLINS, 2011).

A LC-ESI-MS/MS é uma das técnicas mais utilizadas para determinação de diversos compostos (polares e apolares), em uma única corrida cromatográfica, sendo amplamente utilizada para determinação de CE, devido a sua alta seletividade e sensibilidade. (CCANCCAPA-CARTAGENA *et al.*, 2019; ZHANG, Z. L.; ZHOU, 2007).

2.8 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Para a determinação e quantificação dos CE em matrizes ambientais, não existe uma metodologia padrão que deva ser aplicada, nem legislação que estabeleça níveis de confiança que garantam a preservação da vida aquática.(MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

No Brasil existem duas agências credenciadoras para verificar a competência de laboratórios de ensaios, a ANVISA e o INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial). A ANVISA (2017) disponibiliza a Resolução nº 166, de 24 de junho de 2017, que dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Já o INMETRO (2020) disponibiliza um documento guia para o procedimento de validação de métodos analíticos, o INMETRO DOQ-CGCRE-008, de junho de 2020.

A Anvisa (2017, p. 4) define que a “validação deve demonstrar que o método analítico produz resultados confiáveis e é adequado à finalidade a que se destina, de forma documentada e mediante critérios objetivos”. Em resumo, a validação consiste

em demonstrar que o método analítico é adequado para o seu propósito. (RIBANI *et al.*, 2004).

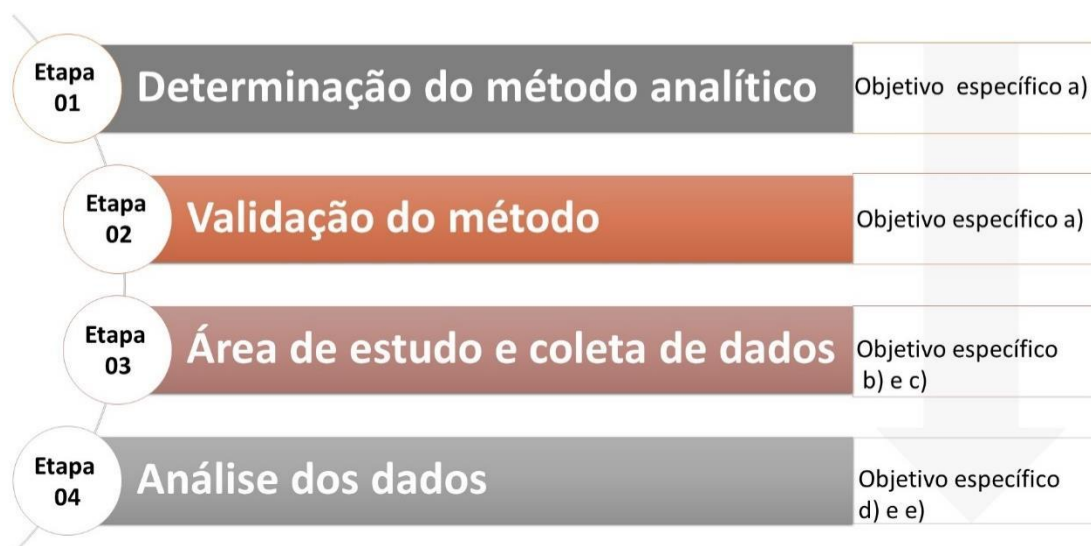
Portanto, conforme a ANVISA (2017) e INMETRO (2020), o processo de validação consiste na avaliação de diferentes parâmetros, como:

- a) linearidade: é a capacidade que um método possui de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra. Recomenda-se que a linearidade seja determinada pela análise de, no mínimo, cinco concentrações diferentes.
- b) efeito matriz: é aplicado em matrizes complexas. Deve ser determinado por meio da comparação entre os coeficientes angulares das curvas de calibração construídas com o padrão analítico do analito em solvente e com a amostra fortificada com o padrão do analito;
- c) precisão: demonstra a concordância entre diversas medições analíticas de uma mesma amostra ou padrão. Pode ser expressa por meio da repetibilidade, da precisão intermediária ou da reprodutibilidade;
- d) limite de detecção e limite de quantificação: o limite de detecção (LD) deve ser demonstrado pela obtenção da menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém, não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas. O limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas.

3 METODOLOGIA

O presente capítulo aborda os métodos selecionados para a realização deste estudo, o qual foi desenvolvido no Laboratório de Saneamento Ambiental e no Laboratório de Biologia Molecular e Toxicologia da UNISINOS. A Figura 3 demonstra as etapas desenvolvidas. Inicialmente, foi realizado a determinação e otimização do método analítico para a detecção dos três compostos em estudo. Na sequência é apresentado a etapa de validação do método, seguido pela descrição da área de estudo, locais de amostragem e os procedimentos adotados para o preparo das amostras aquosas e do material particulado em suspensão e finalmente, a análise dos dados.

Figura 3 – Etapas para o desenvolvimento do estudo



Fonte: Elaborada pela autora.

3.1 MÉTODO ANALÍTICO PARA EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS CONTAMINANTES

A etapa de desenvolvimento do método analítico consistiu em adaptar um procedimento de extração capaz de isolar os três analitos de interesse, de forma simultânea, identificar e quantificar esses analitos por LC-MS. A seguir detalha-se o método adaptado.

3.1.1 Preparo das soluções estoque e soluções de trabalho

Foram preparadas soluções estoque individualmente para cada analito de interesse na concentração de 100.000.000 ng L⁻¹ em metanol, grau HPLC (Honeywell). Para tanto, foram pesados, em balança analítica de precisão (Weblaborsp), 0,0010 g do padrão sólido externo de E2, BPA e CAF, separadamente. Todos os padrões são de pureza grau analítico. As soluções estoque ficaram armazenadas a -10°C por um período de até um ano.

A partir da solução estoque, foi realizado mix das três soluções, diluído em água ultrapura, obtida pelo Sistema tipo Ultrapure Water (Millisul), que resultou na solução de trabalho de 10.000.000 ng L⁻¹. Essa solução foi utilizada para o desenvolvimento do método e sua validação.

3.1.2 Extração em Fase Sólida

A determinação do método de extração, foi definida a partir de testes iniciais. Para isso, foram avaliados e adaptados os procedimentos de SPE relatado por Figueiredo (2014), Schmitt (2018) e Vogt (2016). Foram variados parâmetros como o pH, solvente de eluição e ressuspensão. Na Tabela 5 estão apresentadas as principais diferenças entre os métodos. As extrações foram realizadas utilizando uma bomba de vácuo Te-58 (Tecnal), por meio da fixação dos cartuchos em um sistema extrator *manifold* à vácuo com 12 portas (Macherey-Nagel). Para todas as extrações utilizou-se o cartucho C18 de fase reversa (Silicycle), contendo 500 mg de fase sólida (sorvente) e um volume de 6 mL.

Tabela 5 – Descrição procedimentos de SPE avaliados

Etapa	Método 1	Método 2	Método 3	Método 4
1ª Ativação do cartucho	7 mL ACN	7 mL ACN	7 mL ACN	7 mL ACN
	5 mL MeOH	5 mL MeOH	5 mL MeOH	5 mL MeOH
	5 mL água (pH 3)	5 mL água (pH 3)	5 mL água	5 mL água
2ª Percolação da amostra	500 mL (pH 3)	500 mL (pH 3)	500 mL	500 mL
	5 a 10 mL.min ⁻¹	5 a 10 mL.min ⁻¹	5 a 10 mL.min ⁻¹	5 a 10 mL.min ⁻¹
3ª <i>Clean up</i>	5 min em vácuo	5 min em vácuo	5 min em vácuo	5 min em vácuo
	5 mL água (pH 3)	5 mL água (pH 3)	5 mL água	5 mL água
	5 min em vácuo	5 min em vácuo	5 min em vácuo	5 min em vácuo
4ª Eluição	8 mL ACN	8 mL ACN	8 mL ACN	8 mL ACN
5ª Secagem da amostra	Banho seco sob vácuo	Banho seco sob vácuo	Banho seco sob vácuo	Banho seco sob vácuo
6ª Ressuspensão	1 mL MeOH	1 mL ACN	1 mL MeOH	1 mL ACN

Legenda: ACN – Acetonitrila; MeOH - Metanol

Fonte: Elaborada pela autora.

A eficiência dos métodos de extração da Tabela 5 foi verificada por meio de uma solução de trabalho que continha a mistura dos padrões analíticos dos compostos estudados, nas concentrações de 1.000, 10.000 e 1.000.000 ng L⁻¹. A etapa de *clean up* também foi avaliada a fim verificar se não havia o arraste dos analitos de interesse. Com base nestes estudos iniciais, para essa pesquisa optou-se pelo Método 1 (descrito na Tabela 5) para a etapa de SPE. Este método foi escolhido com base na recuperação e na resolução dos analitos, durante a separação cromatográfica, descrita a seguir no item 3.1.3.

Em relação a etapa de *clean up*, foi verificado que não ocorre o arraste dos analitos de interesse durante a lavagem com água ultrapura, somente o arraste de interferentes. Portanto, essa etapa será mantida neste estudo.

3.1.3 Quantificação dos Compostos por LC-MS

Os experimentos foram realizados em cromatógrafo líquido de alta eficiência (Agilent 1260), associado a um detector de espectro de massas (MS) *single* quadrupolo (Agilent 6120), com ionização por *electrospray* (ESI) Agilent Technologies), operando nos modos positivo e negativo. A coluna, fase estacionária,

utilizada, no modo fase reversa, foi Zorbax XDB-C18 (150 mm x 5 mm e tamanho de partícula de 0,45 μm).

Para a escolha do método cromatográfico, foram testadas quatro metodologias relatadas na literatura, as quais estão resumidas no Quadro 2.

Quadro 2 – Resumo dos métodos cromatográficos testados

<p>Condição cromatográfica 1: Adaptado de Machado <i>et al.</i> (2016)</p>	<p>- Fase móvel: composta de água e metanol, com adição de 0,01% v/v de hidróxido de amônio para melhorar a ionização. A eluição do gradiente começou com 30% de metanol, atingindo 70% em 3 minutos, aumentou para 90% em 2 minutos, e essa composição foi mantida por 7 minutos. As condições iniciais foram restabelecidas em 5 minutos, resultando em 17 minutos de análise cromatográfica. - Vazão de fluxo: 0,3 mL.min⁻¹. - Temperatura da coluna: 30°C - Volume de injeção: 10,0 μL.</p>
<p>Condição cromatográfica 2: Adaptado de Sodré <i>et al.</i> (2018)</p>	<p>- Fase móvel: composta por uma solução tampão de formiato de amônio e ácido fórmico, preparados em água ultrapura. Acetonitrila: água (1:1 v/v) foi utilizada como fase móvel. - Vazão de fluxo: de 0,3 mL.min⁻¹ no modo isocrático. - Volume de injeção: 10,0 μL.</p>
<p>Condição cromatográfica 3: Adaptado de Wee <i>et al.</i> (2019)</p>	<p>Fase móvel: composta por uma mistura de água ultrapura (A) e 100% de metanol (B). Primeiramente, a água ultrapura (A) foi misturada com ácido acético (0,2% v/v) e hidróxido de amônio (0,1% v/v) para compor o método ácido e básico, respectivamente. O gradiente da fase móvel começou com 30% de B, aumentando para 90% em 3 minutos, mantendo-se constante durante 6 minutos e depois, reduzido para 30% por mais 4 minutos. - Vazão de fluxo: de 0,3 mL.min⁻¹ - Volume de injeção: 10,0 μL.</p>
<p>Condição cromatográfica 4: Adaptado de Khalid <i>et al.</i> (2018)</p>	<p>Fase móvel: composta por uma mistura de água ultrapura e ácido fórmico 0,1% (A) e 100% de acetonitrila (B). O gradiente da fase móvel começou com 10% de B constante por 0,1 minutos, seguido de um gradiente linear de 95% de B após 6 minutos. - Vazão de fluxo: de 0,3 mL.min⁻¹ no modo isocrático. - Volume de injeção: 10,0 μL</p>

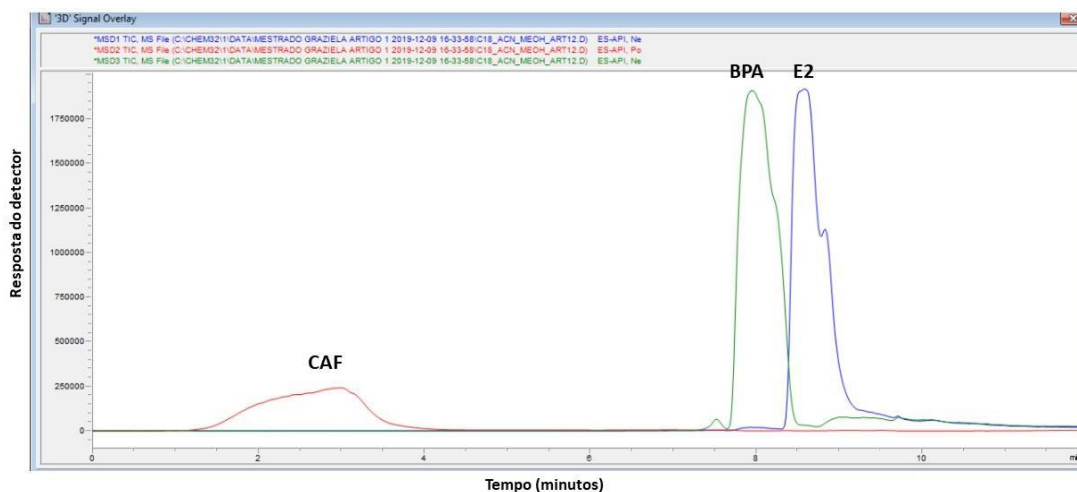
Fonte: Elaborado pela autora.

Os métodos de extrações da Tabela 5 foram testados em todas as condições cromatográficas do Quadro 2. Para cada análise foi obtido um cromatograma, nos quais se avaliou parâmetros como: tempo de retenção de cada analito, fator de resolução, abundância. De forma geral, os resultados preliminares mostraram uma maior resolução e abundância para os métodos de extração onde a amostra foi acidificada (método de extração 1 e 2 – Tabela 5),

Essa tendência pode ser explicada ao considerar que a acidificação favoreceu a retenção dos analitos no cartucho de extração, neste caso, pode-se entender que, uma maior abundância representa uma área maior, e uma recuperação mais efetiva dos analitos de interesse.

O método analítico que apresentou os melhores resultados foi o método de extração 1 combinado com a condição cromatográfica 1, adaptada de Machado *et al.* (2016). A Figura 4 demonstra o cromatograma em *overlay* do método, na concentração de 1.000.000 ng L⁻¹.

Figura 4 – Sobreposição dos sinais monitorados de E2, BPA e CAF na concentração de 1.000.000 ng L⁻¹.



Fonte: Elaborada pela autora.

O método demonstrado pela Figura 4 foi otimizado em razão da baixa resolução da CAF, devido ao fato de ser mais polar do que os demais compostos avaliados. A otimização da separação cromatográfica foi desenvolvida com base no gradiente da fase móvel. O novo gradiente da fase móvel é demonstrado no Quadro 3, o volume de injeção continuou 10 µL e o tempo de corrida foi de 14 minutos.

Quadro 3 – Otimização do gradiente da fase móvel

Tempo (minuto)	% Hidróxido de amônio 0,01%	% Metanol	Vazão de fluxo mL.min ⁻¹ .
0	90	10	0,3
3	70	30	0,3
5	10	90	0,3
14	10	90	0,3

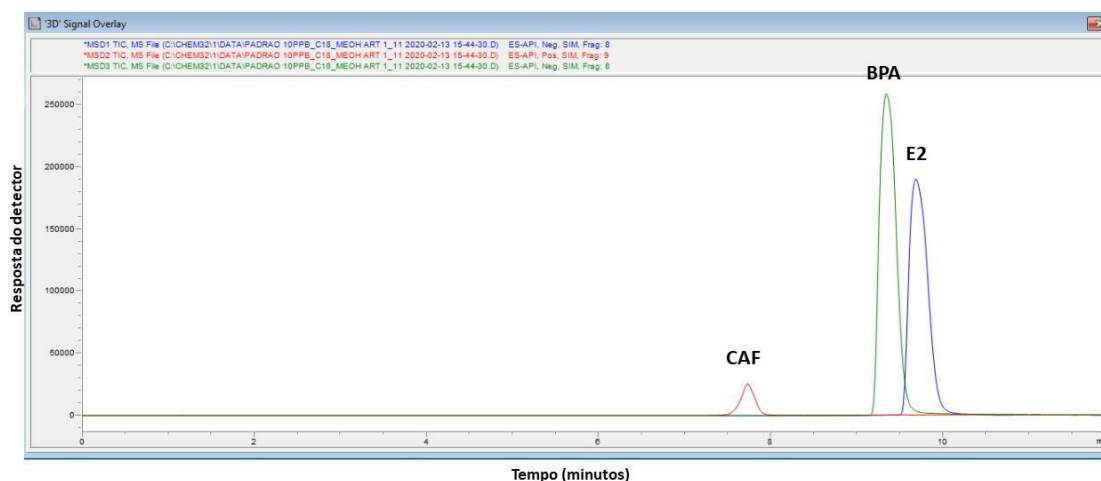
Fonte: Elaborada pela autora.

Os parâmetros adotados na espectrometria de massas foram os seguintes: temperatura do gás de arraste de 335 °C, taxa de fluxo do gás de arraste de 10 L.min⁻¹, pressão do gás de nebulização a 40 psi e tensão capilar de 4500 V (positivo e negativo). O nitrogênio foi usado como gás de arraste. A identificação dos analitos ocorreu no modo SCAN (varredura) (50-500 m/z). Porém, para tornar o método mais seletivo, os íons que caracterizam as substâncias são monitorados individualmente, por meio do modo SIM (*Single Ion Monitoring*), e conseqüentemente, os tempos de retenção são definidos. A Tabela 6 apresenta os parâmetros utilizados, enquanto o cromatograma obtido por essa metodologia está representado na Figura 5.

Tabela 6 – Parâmetros para a análise dos compostos por LC-ESI-MS

Analito	Modo de ionização	Íon precursor (m/z)	Tempo de retenção (min)
E2	-	271,1	9,777
BPA	-	227,1	9,454
CAF	+	195,1	7,841

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 5 – Sobreposição dos sinais monitorados na concentração de 10.000 ng L⁻¹

Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com o Figura 5, se obteve uma melhor eficiência na identificação dos analitos dentro de uma mesma corrida, quando otimizado o gradiente da fase móvel descrita anteriormente. Portanto, esse será o método cromatográfico utilizado nesse estudo.

3.2 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

A metodologia aplicada para a validação do método analítico foi baseada na Resolução 166/2017 da ANVISA (2017) e no documento DOQ-CGCRE-008 INMETRO (2020).

3.2.1 Linearidade

Devido a variabilidade das matrizes estudadas, se optou por elaborar curvas de calibração em água ultrapura e esgoto bruto. As curvas foram preparadas utilizando o método de padronização interna. Cada ponto da curva consistiu na mistura de todos os analitos de interesse em concentrações que variaram de 0,05 a 50.000 ng L⁻¹, contendo cinco pontos de calibração.

A linearidade do método foi avaliada pela resposta obtida (equação da reta) em função da concentração do analito e atribuída ao coeficiente de determinação (R²).

3.2.4 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

A determinação dos limites de detecção e quantificação podem ser realizados por meio do método visual, método relação sinal-ruído, método baseado em parâmetros da curva analítica. (ANVISA, 2017; INMETRO, 2020).

Neste estudo, os limites de detecção e quantificação foram determinados utilizando-se o método baseado nos parâmetros da curva analítica. Onde o LD foi estimado pela Equação 1 e o LQ pela Equação 2:

$$LD = 3,3 * \left(\frac{S}{b}\right) \quad (1)$$

$$LQ = 10 * \left(\frac{S}{b}\right) \quad (2)$$

Onde:

s: desvio padrão da resposta do branco;

b: inclinação (coeficiente angular) da curva analítica

3.2.2 Efeito Matriz

O efeito de matriz foi verificado a partir da construção das curvas em água ultrapura e em esgoto bruto. Ambas as curvas foram preparadas pelo método de padronização interna. A percentagem do efeito de matriz foi calculada a partir da Equação 3.

$$EM = \left[\left(\frac{APE}{APA} \right) - 1 \right] * 100 \quad (3)$$

Onde:

EM: efeito de matriz;

APE: área do pico do analito presente no esgoto bruto;

APA: área do pico do analito em água ultrapura

3.2.3 Precisão

Neste trabalho a precisão do método foi avaliada na forma de repetitividade. A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, ou seja, mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as mesmas condições; mesmo local; repetições em um curto intervalo de tempo. (RIBANI *et al.*, 2004).

O teste de repetitividade foi realizado conforme as diretrizes da Anvisa (2017), em três níveis de concentração: baixo (0,05 ng L⁻¹), médio (500 ng L⁻¹) e alto (50.000 ng L⁻¹) e calculado o desvio padrão relativo (DPR) conforme a Equação 4.

$$DPR = \left(\frac{DP}{CMD} \right) * 100 \quad (4)$$

Onde:

DP: desvio padrão;

CMD: concentração média determinada

Todas as amostras foram extraídas via SPE e quantificadas por LC-MS.

3.3 ÁREA DE ESTUDO E COLETA DE DADOS

Tratou-se de uma pesquisa Estudo de Caso no município de São Leopoldo, RS. Buscando avaliar a rota dos contaminantes emergentes no município, o estudo avaliou as concentrações destes no rio utilizado para captação e abastecimento público. Para água potável, esgoto bruto, esgoto tratado e recurso hídrico de lançamento deste esgoto, os pontos de análise foram localizados dentro da UNISINOS, Campus São Leopoldo.

3.3.1 Município de São Leopoldo

São Leopoldo é um município do estado do Rio Grande do Sul, na Região Metropolitana de Porto Alegre. Atualmente, a cidade possui cerca de 236 mil habitantes, (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE), 2019) e representa um importante polo de crescimento industrial e tecnológico. O município conta com um dos primeiros Parques Tecnológicos do país, situado dentro do campus da Universidade do Vale do Rio dos Sinos e regulamentado pelo Plano Diretor da cidade como “Área Especial de Interesse de Atividade de Tecnologia de Informática”. (SÃO LEOPOLDO, [2019?]). O setor industrial se caracteriza pela diversidade, inclui indústrias do setor metalmeccânico, borracha, calçadista e polos de tecnologia de informática (fabricação de *microchips*, desenvolvimento de *software*, entre outros). Além disso, possui uma grande concentração de Instituições de ensino superior. (SÃO LEOPOLDO, [2019?]).

O clima é subtropical úmido, com as estações bem definidas. Verão quente, com temperaturas entre 15°C a 35°C e inverno com temperaturas entre 0°C a 18°C. (SÃO LEOPOLDO, 2020).

Em relação ao saneamento básico, 230 mil pessoas são atendidas com o abastecimento de água, o que representa, aproximadamente, 95% da população total do município. No entanto, somente cerca de 27% do esgoto gerado no município é coletado, dos quais 100% são tratados. (SNIS, 2019).

3.3.2 Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos

A bacia hidrográfica do Rio dos Sinos está situada na região leste do Estado do Rio Grande do Sul, possui uma área de 3.693 km² e cobre 32 municípios, como São Leopoldo, Novo Hamburgo, Campo Bom e Canoas, os quais possuem diferentes atividades econômicas. Esta bacia abriga uma população de cerca de 1.350.000 habitantes, onde aproximadamente 90% vivem em áreas urbanas. O clima da região em torno da bacia é subtropical com médias anuais de 20°C, chuvas bem distribuídas durante o ano. (COMITE SINOS, 2017; FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER (FEPAM), [2019?]).

O Rio dos Sinos é um dos principais rios do Estado, com 190 km de extensão. O curso do rio abrange o município de Caraá (nascente) ao município de Canoas (foz). Seus principais afluentes são Rio Paranhama, arroios Sapiranga, Pampa, Luís Rau, Portão, João Corrêa, Sapucaia e outros. (COMITE SINOS, 2017). O Rio dos Sinos, no município de São Leopoldo, possui uma vazão normal de 71,0 m³/s e 2,9 m³/s em períodos de estiagem. (COMITE SINOS, 2017).

O trecho entre Novo Hamburgo e São Leopoldo, incluindo o canal João Correia, possui um Índice de Qualidade das Águas (IQA) na faixa de 40 e 50, o qual é considerado um conceito ruim, de acordo com as faixas de qualidade estabelecidas pelo IQA. (FEPAM, [2019?]) .

3.3.3 Campus UNISINOS São Leopoldo

A UNISINOS, campus São Leopoldo, conta com uma área de mais de 90 hectares a qual abrange mais de 400 salas de aula, laboratórios, uma das maiores bibliotecas universitárias da América Latina, lagos, arroios e áreas verdes, e está localizada na Avenida UNISINOS, 950, Cristo Rei, São Leopoldo, Rio Grande do Sul. (UNISINOS, 2019a).

A Universidade possui a certificação ISO 14001 desde dezembro de 2004, consagrando-se como a primeira universidade da América Latina a obter o certificado. Portanto, são realizados procedimentos de manutenção da implantação dos requisitos da norma. (UNISINOS, 2019a).

A Universidade conta com uma Estação de Tratamento de Esgotos, composta por seis etapas: gradeamento primário, caixa de areia, reator UASB (*Upflow*

Anaerobic Sludge Blanket - Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente), CBR (Contator Biológico Rotatório), decantador secundário e gerador de ozônio/tanque de ozonização. Após o tratamento por ozonização, o efluente tratado é lançado no córrego São João, atendendo aos padrões de emissão de esgoto sanitário. (UNISINOS, 2019b).

Em caso de manutenção da unidade CBR e do gerador de ozônio, o lançamento no recurso hídrico ocorre após o tratamento no UASB. O reator do tipo UASB é uma unidade do tratamento secundário da ETE, com o objetivo principal, a remoção de carga orgânica. Possui volume útil de 150 m³ e é operado para um tempo de retenção mínima de 6 horas. (UNISINOS, 2019b) A UNISINOS executa toda a operação e monitoramento dos parâmetros físicos-químicos e biológicos do esgoto bruto e tratado, bem como da qualidade do manacial a montante e jusante do lançamento, objetivando o atendimento a legislação vigente.

3.3.4 Amostragem

A Figura 6 apresenta a localização dos pontos de amostragem selecionados para o presente estudo. O primeiro local de coleta, foi o Rio dos Sinos, onde foram selecionados dois pontos de amostragem. O primeiro a montante (ponto AS1) ao ponto de captação de água do município, e o segundo, a jusante (AS2). O ponto AS1 se caracteriza por possuir uma grande concentração de população urbana próxima ao rio, o qual recebe cargas de esgoto sanitário. Já o AS2 está localizado próximo a ponte da BR 116, a qual possui um trânsito intenso, presença de comunidade ribeirinhas e lançamento de esgoto sanitário.

O segundo local de coleta, foi na UNISINOS. O primeiro ponto, se refere a água potável (AP) disponível para o consumidor. O AP foi coletado em torneira, a qual recebe água tratada diretamente da ETA municipal, e está localizada no Laboratório de Saneamento Ambiental. O segundo local de coleta, foi na ETE UNISINOS. O ponto de amostragem EB corresponde à entrada da ETE UNISINOS, ou seja, esgoto bruto. Já o ponto ET, está localizado na saída do reator UASB. O ponto de esgoto tratado foi escolhido na saída do UASB, pois na primeira amostragem o CBR se encontrava em manutenção. Portanto, para padronização dos pontos de coleta, se adotou este local para todas as amostragens posteriores.

O terceiro lugar de coleta na UNISINOS, foi no Arroio São João, o qual recebe o efluente tratado da ETE. Foram coletados dois pontos, o SJ1, montante ao lançamento, e SJ2, ponto a jusante do lançamento de esgoto tratado. Os detalhes dos pontos de amostragem estão apresentados no Quadro 4.

Figura 6 – Ilustração com os pontos de amostragem selecionados



Legenda: AS1: Rio dos Sinos montante; AS2: Rio dos Sinos jusante; AP: água potável; EB: esgoto bruto ET: esgoto tratado; SJ1: Arroio São João montante; SJ2: Arroio São João jusante

Fonte: Elaborada pela autora.

Quadro 4 – Localização, sigla e característica dos pontos de amostragem

Ponto de amostragem – Sigla	Característica	Coordenadas geográficas
AS1	Água superficial (Rio) – montante a captação de água do município	29°44'12.19"S 51° 5'54.75"O
AS2	Água superficial (Rio) – jusante a captação de água município	29°45'32.38"S 51° 9'2.03"O
AP	Água potável - Torneira	29°47'34.96"S 51° 9'10.12"O
EB	Esgoto bruto – Entrada da ETE	29°47'51.48"S 51° 9'28.95"O
ET	Esgoto tratado – Saída do UASB	29°47'51.81"S 51° 9'29.66"O
SJ1	Água superficial (Arroio) – Montante ao lançamento de esgoto tratado	29°47'51.32"S 51° 9'29.74"O
SJ2	Água superficial (Arroio) – Jusante ao lançamento de esgoto tratado	29°47'51.83"S 51° 9'30.06"O

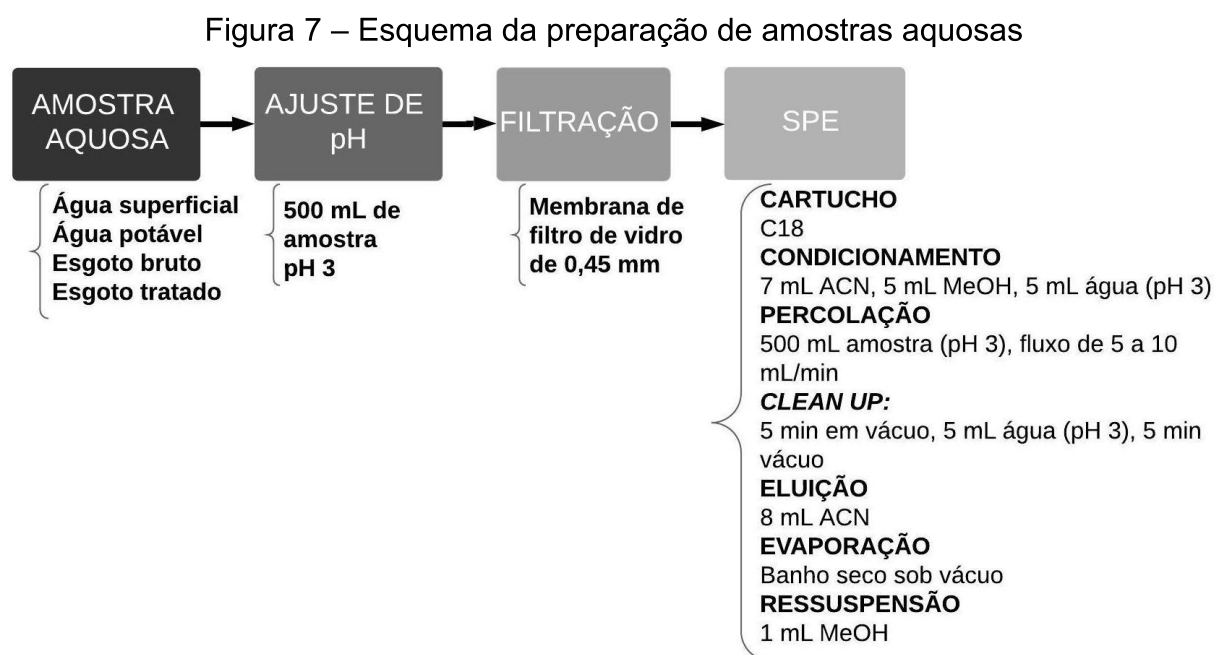
Fonte: Elaborada pela autora.

As amostras foram coletadas entre o período de fevereiro/2020 a outubro/2020, totalizando 09 campanhas amostrais. Todas as campanhas aconteceram no turno da manhã (08:00 – 11:00). O período amostral se estendeu durante períodos chuvosos e de seca, com o intuito de possibilitar uma avaliação do efeito sazonal nas concentrações dos compostos analisados.

As amostras foram coletas em frascos de vidros âmbar de 1 L, com o auxílio de um amostrador de polietileno, ambos previamente ambientados com a amostra, e transportados em caixa de isopor e mantidas em refrigeração a 4°C até a análise, que não ultrapassou 30 horas.

3.3.5 Amostras Aquosas

A Figura 7 ilustra as etapas da preparação de amostra aquosa para posterior leitura em LC/MS.



Fonte: Elaborada pela autora.

Como todos os compostos estudados possuem um pka alto, primeiramente, o pH de todas as amostras aquosas foi ajustado para 3 por meio da adição de ácido acético 100% grau HPLC (Merck). (CALDAS *et al.*, 2019; ČESEN *et al.*, 2019; DIMPE; NOMNGONGO, 2016; PETROVIĆ *et al.*, 2005; RODRIGUEZ-MOZAZ; ALDA; BARCELÓ, 2007). Esse procedimento teve como finalidade protonar os grupos carboxílicos e hidroxilas dos analitos, e dessa maneira, aprimorar a afinidade

com o cartucho de extração. (FATTA *et al.*, 2007). A verificação do pH foi realizada através de indicador de pH, modelo tiras, da marca Macherey-Nagel.

Após acidificadas, um volume de 500 mL de cada amostra foi filtrado em membranas de filtro de vidro de 0,47 mm de diâmetro, da Macherey-Nagel, em sistemas de filtração em vidro, sob vácuo, com o auxílio de uma bomba.

As membranas utilizadas no processo de filtração foram previamente secas em estufa à 105 °C até peso constante, e a massa seca de cada membrana foi registrada antes da filtração.

Na sequência as amostras aquosas foram submetidas à extração SPE conforme descrito no item 3.1.2 e leitura em LC-MS, em triplicata, conforme item 3.1.3.

3.3.6 Material Particulado em Suspensão

De acordo Wilkinson *et al.* (2017), o MPS de amostras aquosas pode ser coletado e extraído através das membranas GF/F. Desta forma, estas membranas foram utilizadas para essa etapa do procedimento. Na sequência, o MPS proveniente da etapa de filtração foi separado. As membranas foram secas a 50°C em estufa, modelo N1040 (Novus), até peso constante, e sua massa registrada. A massa de MPS foi obtida pela diferença nas massas das membranas, após secagem e antes da filtração.

3.3.6.1 Extração Assistida por Ultrassom

O método para o preparo das amostras de MPS foi adaptado de Gatidou *et al.* (2007). Após a secagem das membranas contendo o MPS, foi realizado o processo de extração assistida por ultrassom (UAE). Para isso, as membranas foram cortadas e dispostas em tubos falcon e submetidas a ultrassom, modelo T14 (Thornton), com uma mistura composta por 5 mL de metanol e 3 mL de água ultrapura, durante 30 minutos à 50°C. As amostras foram centrifugadas (centrífuga modelo 208 M, Fanem), a 5000 rpm por 10 min e o sobrenadante coletado. O sobrenadante coletado após a centrifugação foi diluído para um volume final de 100 mL com água ultrapura, e posteriormente extraído pelo método SPE (descrito no item 3.1.2) e lido em LC-MS (item 3.1.3).

3.5.6.2 Cálculo da Porcentagem dos Compostos no MPS

De acordo com Baker *et al.* (2012), o cálculo de partição entre as fases dissolvida e particulada para amostras aquosas pode ser realizado de acordo com a Equação:

$$P_{MPS} = \left(\frac{\left(\frac{C_{MPS} \cdot m_{MPS}}{V_A} \right)}{\left(\frac{C_{MPS} \cdot m_{MPS}}{V_A} \right) + C_D} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

Onde:

P_{MPS} : Porcentagem de MPS

C_{MPS} : concentração do analito no MPS (ng mg^{-1})

m_{MPS} : massa seca do MPS (g)

V_a : volume da amostra aquosa filtrada (L)

C_d : concentração do analito na fase dissolvida da amostra de água (ng L^{-1})

3.4 AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL

O potencial risco dos CE em águas superficiais para organismos aquáticos foi avaliado usando o quociente de risco (QR), que é calculado como a razão entre a concentração máxima medida (MEC) e a concentração sem efeito prevista (PNEC) de um alvo composto. (SODRÉ; DUTRA; DOS SANTOS, 2018). Os dados referentes a PNEC foram obtidos a partir de estudos publicados anteriormente. (CALDWELL *et al.*, 2012; YOU *et al.*, 2015).

Os critérios de classificação adotados foram os sugeridos por Sodré, Dutra e Dos Santos (2018):

- $QR < 0,1$ = baixo risco;
- $0,1 \leq QR < 1$ = médio risco;
- $QR \geq 1$ = alto risco.

3.5 ANÁLISE DOS DADOS

A análise estatística dos dados foram processadas no *software* SPSS versão 22 e Excel®. Os dados são apresentados como média \pm desvio padrão para todas as variáveis mensuradas.

Da mesma forma, foram executados testes de Análise de Variância (ANOVA) e Tuckey, buscando avaliar as diferenças significativas entre as matrizes estudadas. Para melhor precisão e quantidade de dados, neste tratamento estatístico, utilizou-se o valor da área obtida pelo cromatograma, ao invés dos valores de concentração obtidos após o cálculo utilizando as curvas. Para todas as hipóteses se considerou um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Por fim, utilizando o SPSS versão 22, ainda se fez correlações estatísticas buscando avaliar a influência de outras variáveis na presença e concentração dos contaminantes emergentes estudados por esta pesquisa. Verificou-se variáveis meteorológicas, especificamente temperatura e precipitação. Estes dados foram obtidos em Weather Spark (2020). Adicionalmente, utilizou-se as análises físico-químicas e biológicas do esgoto bruto da ETE UNISINOS para o ano de 2020, fornecidas pelo SGA UNISINOS. (UNISINOS, 2020).

Testou-se a Correlação Pearson, a qual investiga o grau de correlação entre as variáveis no caso desta correlação ser linear; e Spearman, que analisa o grau de correlação no caso de não linearidade. Já o teste tau, refere-se a um teste de hipóteses não paramétrico que avalia a dependência estatística entre duas variáveis (1 no caso de haver correlação e -1 no caso de não haver correlação).

Conforme Field (2009), o coeficiente de correlação é uma medida do tamanho de um efeito. Assim, valores de $\pm 0,1$ representam um efeito pequeno, $\pm 0,3$ representa um efeito médio e $\pm 0,5$, um efeito grande.

4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

A validação do método é uma etapa crucial, pois comprova a consistência do método analítico, o que permite sua aplicação em amostras reais. (BERGÉ; VULLIET, 2015). Portanto, todo o método, incluindo a preparação da amostra por SPE e análise LC-MS, foi validado conforme ANVISA (2017) e INMETRO (2020), conforme os critérios de linearidade, efeito matriz, limites de detecção e limites de quantificação, precisão e exatidão.

4.1.1 Linearidade

Devido a inviabilidade de se realizar o procedimento das curvas de calibração com todas as amostras reais (águas superficiais, água potável e esgoto), durante todo o período amostral, optou-se por preparar as curvas de calibração em água ultrapura, utilizando o método de padronização interna. Em razão da matriz esgoto bruto apresentar uma maior variabilidade em comparação as outras matrizes desse estudo, optou-se por realizar também curvas de calibração em esgoto bruto, pelo método de padronização interna.

Ambas as curvas de calibração se mostraram lineares numa faixa de trabalho de 0,05 a 50.000 ng L⁻¹. Considerou-se uma linearidade aceitável com um coeficiente de determinação (R²) superior a 0,99, com cinco pontos de calibração, atendendo os parâmetros determinados pela ANVISA (2017) e INMETRO (2020). A Tabela 7 apresenta os resultados do estudo da linearidade após o cumprimento dos critérios de aceitação.

Tabela 7 – Dados da linearidade de cada analito

Composto	Faixa de trabalho (ng L ⁻¹)	Água	Esgoto bruto
		Equação e Coeficiente de determinação (R ²)	
E2	0,05 - 50.000	y = 133,69x + 42.320,97 R ² = 1,0000	y = 131,10x + 137.784,02 R ² = 0,9966
BPA	0,05 - 50.000	y = 108,08x + 38.155,99 R ² = 0,9872	y = 619,08x - 637.108,59 R ² = 0,9936
CAF	0,05 - 50.000	y = 49,10x + 11.311,10 R ² = 1,0000	y = 105,07x + 136.244,30 R ² = 0,9999

Fonte: elaborada pela autora.

O método de padronização interna foi eficiente, apresentando boa linearidade. Os coeficientes de correlação obtidos indicaram que o método foi adequado para estimar as concentrações de analitos selecionados na faixa de trabalho acima mencionada. (APPA *et al.*, 2018).

4.1.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Os limites de detecção e quantificação do método foram calculados com base nos parâmetros das curvas analíticas e encontram-se na Tabela 8. Verifica-se que para o E2 e CAF, os Limites de Detecção (LD) e de Quantificação (LQ) correspondentes à matriz água, são inferiores ao da matriz esgoto. Em relação ao BPA, os LD e LQ das matrizes de água e esgoto foram similares. .

Tabela 8 – Limites de Quantificação e Limites de Detecção do método

Composto	Água		Esgoto	
	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)	LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)
E2	19,73	59,81	34,41	104,26
BPA	37,76	114,44	36,99	112,12
CAF	34,24	103,77	74,02	224,33

Legenda: LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação.

Fonte: Elaborada pela autora.

Em relação ao E2, utilizando o mesmo método de análise, um LC-MS, Pivetta e Gastaldini (2019) encontraram LQ de 24 ng L⁻¹ para água superficial. Também para água superficial, Ide *et al.* (2017) alcançaram valores de LD de 26,7 g L⁻¹ e LQ de 89 ng L⁻¹ e Khalid *et al.* (2018), usando um LC-Q-Tof-MS obtiveram valores de LD de 25 e LQ de 75,9 ng L⁻¹. Valores muito semelhantes ao obtido nesse estudo.

Os limites de detecção e quantificação para o BPA ficaram compreendidos entre 36,77 e 114,44 ng L⁻¹. Quando comparado aos valores encontrados por Campos, Queiroz e Roston (2017), utilizando HPLC-UV, os autores encontraram valores de LD de 600 ng L⁻¹ e LQ de 800,0 ng L⁻¹. Já Ben *et al.*, (2018) encontraram LD de 0,7ng L⁻¹ utilizando um UPLC-MS/MS.

Para a CAF, os limites de detecção e quantificação em água e esgoto variaram entre 45,05 e 224,33 ng L⁻¹, mostrando boa concordância com os métodos publicados na literatura. (CALDAS *et al.*, 2019; IDE *et al.*, 2017; SODRÉ e CAVALCANTI, 2018).

4.1.3 Efeito Matriz

Os efeitos de matriz representam um fenômeno comum nos métodos analíticos baseados em espectrometria de massa empregando fonte de ionização do tipo *electrospray* (ESI). O efeito matriz corresponde ao aumento ou inibição dos sinais analíticos devido à supressão ou acréscimo de ionização dos analitos. Esses efeitos de matriz são devido a compostos que podem ser eluidos nos mesmos tempos de retenção que os compostos de interesse, afetando os resultados quantitativos de LC-MS/MS. (BERGÉ; VULLIET, 2015; LOOS *et al.*, 2007).

Valores negativos de efeito matriz indicam um efeito de supressão de sinal. Valores positivos, um aumento de sinal. (MARTÍNEZ-PIERNAS *et al.*, 2018)

O efeito matriz foi avaliado para os três compostos usados neste estudo. Esse ensaio foi realizado por meio de adição de padrão interno, em concentrações conhecidas, em água ultrapura e na matriz de esgoto bruto, pois se tratava da matriz mais complexa avaliada neste estudo. Para as demais matrizes, água potável e águas superficial, não foram realizados ensaios de efeito matriz. A Tabela 9 apresenta os valores do efeito da matriz para cada composto.

Tabela 9 – Efeito Matriz (%)

Composto	Concentração (ngL⁻¹)	Efeito Matriz (%)
E2	0,05	-64,71
	500	-30,62
	50.000	-0,65
BPA	0,05	-83,11
	50	-77,42
	50.000	461,45
CAF	5	59,97
	500	26,18
	50.000	109,92

Fonte: Elaborada pela autora.

Conforme observado na Tabela 9, os compostos apresentaram efeitos de supressão de íons e de aumento de sinal. O efeito matriz observado para o E2 variou entre -64,71% e -0,65%, indicando efeito de supressão iônica para todas as concentrações analisadas, fato também observado no estudo de De Sousa *et al.* (2018) e Wee *et al.* (2019). Em relação ao BPA, o efeito matriz variou entre -77,42 a 461,45, indicando que em baixas concentrações pode haver uma supressão de íons, e em altas concentrações um aumento de sinal. No que se refere a CAF, se verificou uma variação de efeito matriz entre 26,18% e 109,92%, a qual indica um aumento de sinal em todas as concentrações analisadas, o que foi observado também por De Sousa *et al.* (2018). Esses resultados demonstram a dificuldade em se trabalhar com matrizes complexas, como o esgoto bruto.

De acordo com Torres *et al.* (2015), o efeito matriz é uma dificuldade comum na análise de contaminantes emergentes e deve ser considerado para cada matriz e substância separadamente, devido à variabilidade das propriedades físico-químicas desses contaminantes. Para compensar ou até mesmo eliminar o efeito matriz, Torres *et al.* (2015) e Fatta *et al.* (2007) recomendam procedimentos como extração seletiva e limpeza da amostra. Ambos os procedimentos foram adotados neste estudo.

Gaffney *et al.* (2015) recomendam o uso de padrões internos em todas as amostras, a fim de diminuir os efeitos de matriz ocorridos durante no ESI. Esta

prática não foi adotada neste estudo, devido ao número de amostras coletas e disponibilidade dos padrões analíticos.

Por fim, Focazio *et al.* (2008) relatam que a cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas *em tandem* (LC-MS/MS) pode ajudar a minimizar as incertezas analíticas causadas por interferentes de matriz. Contudo, para essa dissertação, conforme detalhado no Capítulo de Metodologia, esse equipamento não foi testado. Desta forma, os resultados do presente estudo foram analisados e interpretados, considerando essas limitações, dentro do contexto das capacidades analíticas no momento da análise das amostras.

4.1.4 Precisão

A precisão do método foi avaliada por meio da repetibilidade, em três níveis de concentração: baixo (0,05 ng L⁻¹), médio (500 ng L⁻¹) e alto (50.000 ng L⁻¹). Os resultados foram expressos pelo desvio padrão relativo (DPR). Na Tabela 10 são apresentados os DPR para todos os níveis analisados.

Tabela 10 – Valores médios de precisão do método para diferentes níveis de fortificação avaliados através do DPR %

Composto	Água			Esgoto		
	Níveis de fortificação (ng L ⁻¹)					
	Baixo 0,05	Intermediário 500	Alto 50.000	Baixo 0,05	Intermediário 500	Alto 50.000
E2	7,17%	2,42%	0,61%	10,27%	1,03%	0,62%
BPA	0,86%	1,71% ¹	0,23%	4,51%	0,65%	0,74%
CAF	0,94% ²	1,14%	0,74%	3,10%	2,40%	0,23%

Legenda: ¹ Intermediário: 50 ng L⁻¹; ² Baixo: 0,5 ng L⁻¹

Fonte: Elaborada pela autora

A boa repetibilidade do método foi obtida para os três níveis de concentração analisados. Conforme a Tabela 10, quando avaliado o nível baixo de concentração, todos os DPR ficaram baixo de 15%, os níveis intermediários abaixo de 3,7% e para o nível alto, todas as amostras abaixo de 1,9%, conforme os critérios de aceitação de repetibilidade estabelecidos pela AOAC (Association of Official Analytical Chemist) (2002) e INMETRO (2020). Portanto, a precisão do método foi considerada satisfatória para todos os analitos.

4.2 OCORRÊNCIA DOS CONTAMINANTES EM AMOSTRAS AQUOSAS

A ocorrência dos contaminantes selecionados foi avaliada durante o período de fevereiro/2020 a outubro/2020, A seguir os resultados obtidos estão apresentados em três subcapítulos: Rio dos Sinos, Água Potável e Estação de Tratamento de Esgotos campus UNISINOS São Leopoldo.

4.2.1 Rio dos Sinos

O Rio dos Sinos se destaca pelo seu uso para o abastecimento de água, uso industrial e, principalmente, pelo lançamento de efluentes industriais e esgoto sanitário sem tratamento prévio, fato que já foi evidenciado por desastre ambientais. (GOMES *et al.*, 2018).

Nesse estudo, os dois pontos analisados na bacia hidrográfica do Rio dos Sinos foram escolhidos por se situarem a montante e jusante da captação de água realizada pelo Serviço Municipal de Água e Esgotos (Semae) do município de São Leopoldo. Ressalta-se que ambos os pontos estão localizados em área urbana, com expressiva aglomeração de residências e pontos de lançamento de esgoto sanitário. Na Tabela 11 são apresentados os dados de concentrações médias em cada campanha e as concentrações mínimas e máximas.

Tabela 11 – Concentrações médias, máximas e mínimas dos compostos analisados nos pontos AS1 – Rio dos Sinos montante e AS2 – Rio dos Sinos jusante

Campanha (n=9)	Data	RIO DOS SINOS MONTANTE – PONTO AS1			RIO DOS SINOS JUSANTE – PONTO AS2		
		E2	BPA	CAF	E2	BPA	CAF
		Média (ng L ⁻¹)	Média (ng L ⁻¹)	Média (ng L ⁻¹)	Média (ng L ⁻¹)	Média (ng L ⁻¹)	Média (ng L ⁻¹)
1ª campanha	17/fev	1.885,77 ± 18,56	<LD	608,81 ± 21,77	6.127,99 ± 128,28	49,40 ± 3,83	701,85 ± 19,67
2ª campanha	13/ago	20,24 ± 2,46	<LD	76,51 ± 2,14	21,18 ± 1,12	<LD	88,55 ± 1,26
3ª campanha	18/ago	<LD	44,19 ± 2,68	103,68 ± 8,41	<LD	100,03 ± 4,36	121,43 ± 121,83
4ª campanha	25/ago	<LD	56,12 ± 15,07	193,02 ± 4,21	<LD	<LD	185,43 ± 33,72
5ª campanha	14/set	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
6ª campanha	22/set	<LD	3.294,63 ± 227,91	220,70 ± 1,85	<LD	260,68 ± 33,38	512,41 ± 14,27
7ª campanha	05/out	<LD	44,17 ± 0,35	232,88 ± 20,57	<LD	36,97 ± 0,73	152,07 ± 7,88
8ª campanha	14/out	<LD	186,29 ± 13,37	512,30 ± 141,91	<LD	70,12 ± 5,47	541,37 ± 29,43
9ª campanha	20/out	<LD	144,69 ± 2,31	905,04 ± 62,06	23,15 ± 0,48	196,94 ± 5,62	1.221,95 ± 127,65
Concentração mínima		20,24	44,17	76,51	21,18	36,97	88,55
Concentração máxima		1.885,77	3.294,63	905,04	6.127,99	260,68	1.221,95
Frequência de detecção (%)		22	67	89	33	67	88

Legenda: LD: Limite de detecção; E2: 17β-estradiol; BPA: Bisfenol A; CAF: Cafeína; Concentração mínima e máxima em ng L⁻¹

Fonte: Elaborada pela autora.

O impacto na qualidade da água do Rio dos Sinos em relação a presença de CE foi evidente. As concentrações variam de <LD até 6.127,99 ng L⁻¹ para os compostos estudados. No período de amostragem, foi possível quantificar o E2 em 22% das amostras do ponto AS1 e em 33% do ponto AS2. Em geral, as concentrações no AS1 foram menores do que a AS2. Esse fato pode estar associado a mecanismos de biotransformação, degradação e lipofilicidade do E2, (BARREIROS *et al.*, 2016), pois no ponto AS1 também há uma grande concentração de população urbana próxima ao rio, recebendo cargas de esgoto sanitário.

Em diversas campanhas, as concentrações do E2 ficaram abaixo do limite de detecção (19,73 ng L⁻¹). No entanto, isso não significa que esse composto não estava presente na amostra. Provavelmente se encontravam em baixas concentrações, o que ressalta que os métodos analíticos utilizados para a análise de CE precisam ser altamente sensíveis, com os menores limites de detecção possíveis.

Nesse estudo, as concentrações máximas encontradas para o E2 foram de 1.885,77 e 6.127,99 ng L⁻¹, para AS1 e AS2, respectivamente. Esses valores foram similares ao relatado por Bai *et al.* (2018), que analisaram um total de 311 amostras, no Rio South Platte, nos Estados Unidos da América, encontrando uma concentração máxima de 1.960 ng L⁻¹ para o 17 β -estradiol. Torres *et al.* (2015) relatam que quando hormônios como o E2 e estriol são detectados em águas superficiais, têm-se um indício de contaminação por esgoto sanitário, pois esses hormônios são os principais produzidos e excretados pelo corpo humano.

No Brasil, diversas pesquisas sobre a ocorrência de E2 em águas superficiais foram desenvolvidas. Pivetta e Gastaldini (2019) analisaram 10 amostras da Bacia Cancela-Tamanda e Bacia João Goulart, localizadas no município de Santa Maria/RS e detectaram concentrações na faixa de 24 a 150 ng L⁻¹ de E2. Em Curitiba/PR, Ide *et al.*, (2017) verificaram uma concentração máxima de 940 ng L⁻¹ no Rio Iguaçu e Filippe *et al.*, (2016) uma concentração máxima de 740 ng L⁻¹ no Rio Barigui. No Estado de São Paulo, Campanha *et al.*, (2015) encontram uma concentração na faixa de <0,04 – 5,36 ng L⁻¹ no Rio Monjolinho. Já no Rio Piracicaba, Torres *et al.*, (2015) identificaram uma concentração na faixa de 90 – 137 ng L⁻¹; no Rio Atibaia Montagner e Jardim (2011) obtiveram uma concentração média de .2516,5 ng L⁻¹.

Resultados de 10 anos de análises de E2, BPA e CAF e outros contaminantes no Estado de São Paulo foram apresentados por Montagner *et al.*, (2019). Para água superficial, a concentração média foi de 969, 513 e 4.823 ng L⁻¹ para E2, BPA e CAF, respectivamente. Zhang *et al.* (2007) analisaram a presença de 56 CE no Rio Mississippi, nos Estados Unidos, e as seguintes concentrações foram obtidas: 0 a 4,5 (E2), 0 a 147,2 (BPA) e 0 a 38,0 ng L⁻¹ (CAF).

Em grande parte dos estudos relatados, as concentrações ficaram abaixo ao encontrado nessa pesquisa. Ressalta-se que o Brasil é um país com uma ampla área territorial e cenários socioeconômicos e ambientais discrepantes. Portanto, é de se esperar que as características regionais de cada Estado influenciem na concentração de contaminantes.

Ressalta-se que os resultados obtidos para o E2 são preocupantes, pois estudos demonstram que a concentração prevista sem efeito (PNEC) para E2 é de cerca de 1 a 2 ng L⁻¹ (CALDWELL *et al.*, 2012; SODRÉ; DUTRA; DOS SANTOS, 2018), e que a exposição de peixes a concentrações de cerca de 10 ng L⁻¹ de E2 leva a feminização de peixes machos e/ou inibição do desenvolvimento dos órgãos sexuais. (ANDALURI; SURI; KUMAR, 2012; IMAI; KOYAMA; FUJII, 2005; SUN, SHENG-XIANG *et al.*, 2019; WOODS; KUMAR, 2011).

Em relação ao BPA, as concentrações obtidas durante as 09 campanhas foram bem variadas. Para o AS1, variou de <LD a 3294,63 ng L⁻¹, e para AS2 de <LD a 260,68 ng L⁻¹. Peteffi *et al.*, (2019) também analisaram o Rio dos Sinos, mas na porção localizada no município de Novo Hamburgo/RS. Os autores coletaram 12 amostras no ponto de captação de água do município, e detectaram a presença de BPA na faixa de 3,7 a 517 ng L⁻¹ e na faixa de 328,5 a 5503,4 para a CAF.

Resultados semelhantes ao desse estudo foram observados por Wilkinson *et al.* (2017), no Rio Hogsmill, em Londres, onde detectaram concentrações médias de BPA entre 22,7 e 137 ng L⁻¹. Já no estudo de Bedoya-Ríos *et al.* (2018), no Rio Bogotá (Colômbia) e seus tributários, os autores obtiveram valores de concentrações entre 110 e 76820 ng L⁻¹. Bai *et al.* (2018) detectaram a presença de BPA no Rio South Platte, nos Estados Unidos, em concentração média de 150 ng L⁻¹.

Na Malásia, o Rio Langat, também é utilizado como fonte de captação de água para o abastecimento de algumas cidades, e nele, foi detectado a presença de BPA em diversos pontos, com uma concentração média de 3,83 ng L⁻¹. (WEE *et al.*,

2019). Em amostras de água do Rio Atibaia, na cidade de Campinas/SP, Montagner e Jardim (2011), relataram concentrações de BPA na faixa de 204 – 13016 ng L⁻¹.

De acordo com o estudo de You *et al.* (2015), a PNEC para o BPA é em torno de 60 ng L⁻¹. Logo, chama-se atenção, que em diversas campanhas realizadas nesse estudo, o valor obtido para o BPA foi superior a 60 ng L⁻¹. Devido ao seu amplo uso e por propriedades de bioacumulação e persistência, acredita-se numa crescente contaminação de BPA em recursos hídricos, sendo as principais fontes o lançamento de efluentes industriais e esgoto sanitário. (WEE *et al.*, 2019)

A CAF foi o contaminante com maior frequência de quantificação (89%) nos pontos analisados no Rio dos Sinos. Praticamente em todas as campanhas, as concentrações do ponto AS2 foram maiores em comparação ao ponto AS1. Frequência semelhante (>90%) de CAF foi relatada por Ng *et al.* (2021) na Baía de Biscayne, localizada no sul da Flórida. Os autores também detectaram uma concentração máxima de 17 β -estradiol de 178,5 ng L⁻¹, valor muito inferior ao encontrado nesse estudo.

Nesse estudo, a cafeína foi detectado em uma faixa de <LD a 905,04 ng L⁻¹ no ponto AS1, e <LD a 1.221,95 ng L⁻¹ no ponto AS2. Valores similares foram detectados em outras regiões do Brasil. No Paraná, o Rio Barigui teve uma variação na concentração de CAF de 90 – 1.590 ng L⁻¹ (FILIPPE *et al.*, 2016), já no Rio Iguaçu, a concentração média foi de 27.000 ng L⁻¹ (IDE *et al.*, 2017), e no Rio Belém, a faixa de variação foi de 70 – 23.080 ng L⁻¹ (MIZUKAWA *et al.*, 2019). Em Brasília, no Lago Paranoá, a variação de CAF foi de 2 – 288 ng L⁻¹ (SODRÉ *et al.*, 2018), e, em São Paulo, no Rio Monjolinho, a média de CAF foi de 14.955 ng L⁻¹. (CAMPANHA *et al.*, 2015).

É possível observar, que na quarta e sétima campanha, a concentração de CAF foi maior no ponto de amostragem AS1 quando comparado ao ponto AS2, indicando uma possível diluição e/ou degradação do composto ao longo do trecho do Rio dos Sinos. Resultado semelhante foi observado no estudo de Sodr e *et al.*, (2018), sugerindo que a ocorrência de CAF em locais a montante pode ser consequência de edifica es não conectadas   rede de esgoto e escoamento superficial. A influência de fontes fixas e/ou difusas de polui o também foi sugerida por Wilkinson *et al.* (2017).

Diversos autores reforçam que a presença de CAF em águas superficiais pode ser correlacionada ao lançamento de esgoto sanitário, visto que essa

substância é altamente consumida por humanos através de cafés, chás, refrigerantes, tabaco, fármacos; podendo ser usada como indicador de atividades antrópicas. (CALDAS *et al.*, 2019; ČESEN *et al.*, 2019; DE SOUSA *et al.*, 2018; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; NG *et al.*, 2021; SODRÉ *et al.*, 2018). Kumar *et al.* (2018) relata que em países como o Brasil, Dinamarca e Finlândia, a ingestão média de CAF é de 300 mg/dia. Na região sul do Brasil, têm-se o hábito de consumir diariamente a erva mate através do chimarrão, sendo a cafeína um dos principais componentes dessa bebida. Esse fato pode acarretar o aumento da quantidade de cafeína no esgoto sanitário e conseqüentemente nos corpos receptores.

Além disso, o fato de a CAF ser um composto muito solúvel em água, biodegradável, com meia-vida relativamente curta (cerca de 3,5 a 5,2 dias), mas muito resistente à fotólise direta da luz solar, reforça a importância desse composto como um marcador de lançamento recente de esgoto sanitário. (FROEHNER *et al.*, 2011; NG *et al.*, 2021; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019).

Com base nos resultados obtidos nesse estudo, observou-se que o bisfenol A apresenta um perfil contaminante de origem industrial e/ou pesticida, já os demais contaminantes, 17 β -estradiol e cafeína, estão mais relacionados diretamente com o aporte de esgoto doméstico.

Finalmente, buscando a avaliação da uniformidade da contaminação por CE, comparando os pontos montante e jusante avaliados, fez-se o teste ANOVA ($P < 0,05$). Os resultados mostraram que não há diferenças significativas para E2 ($p = 0,167$), BPA ($p = 0,178$) e CAF ($p = 0,518$), comparando as concentrações dos pontos AS1 e AS2. Ou seja, as concentrações destes contaminantes no Rio dos Sinos são similares nesses dois pontos.

4.2.2 Água Potável

Foram realizadas 09 campanhas, onde as amostras de água potável foram coletadas diretamente da torneira do Laboratório de Saneamento Ambiental da UNISINOS e representam a qualidade da água que sai da ETA e entra no sistema de distribuição, até o ponto disponível para o consumidor. Segundo Semae (2021), a ETA Imperatriz Leopoldina possui capacidade para captação de 1.500 L/s de água, sendo responsável pelo abastecimento de água no município. O composto com

maior frequência de quantificação foi o BPA (66%), seguido pela CAF (33%) e E2 (33%). A concentração média dos compostos investigados em cada campanha, valores mínimos e máximos, é mostrada na Tabela 12.

Tabela 12 – Concentrações médias, máximas e mínimas e frequência de detecção dos compostos analisados em água potável

Campanha (n=9)	Data	ÁGUA POTÁVEL – PONTO AP		
		E2	BPA	CAF
		Média (ng L ⁻¹)	Média (ng L ⁻¹)	Média (ng L ⁻¹)
1ª campanha	17/fev	437,50 ± 9,02	1.784,35 ± 164,51	832,30 ± 5,92
2ª campanha	13/ago	<LD	<LD	<LD
3ª campanha	18/ago	<LD	<LD	<LD
4ª campanha	25/ago	<LD	48,81 ± 4,20	<LD
5ª campanha	14/set	<LD	508,33 ± 104,28	<LD
6ª campanha	22/set	112,29 ± 7,36	157,93 ± 7,20	<LD
7ª campanha	05/out	<LD	2.573,34 ± 411,85	31,50 ± 3,53
8ª campanha	14/out	74,04 ± 0,81	2.377,68 ± 57,89	31,40 ± 18,51
9ª campanha	20/out	<LD	<LD	<LD
Concentração mínima		74,04	48,81	31,40
Concentração máxima		437,50	2.573,34	832,30
Frequência detecção (%)		33	66	33

Legenda: LD: limite de detecção; E2: 17β-estradiol; BPA: bisfenol A; CAF: cafeína; Concentração mínima e máxima em ng L⁻¹

Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com os resultados da Tabela 12, O E2 apresentou variação de concentração de <LD a 437,50 ng L⁻¹ e a CAF de <LD a 832,30 ng L⁻¹. Os valores obtidos nesse estudo para o E2 e CAF, foram superiores em comparação a outros relatados na literatura. Em relação ao E2, a média para água potável em São Paulo foi de 6,8 ng L⁻¹ (LOPES *et al.*, 2010), já na Alemanha, o valor encontrado foi de 0,10 ng L⁻¹ (KUCH; BALLSCHMITER, 2001). Em Brasília, a CAF foi detectada em concentração média de 8,6 ng L⁻¹ (SODRÉ *et al.*, 2018). Em Portugal, em uma faixa de concentração de 2,7 a 46 ng L⁻¹. (GAFFNEY *et al.*, 2014). Conforme já detalhado no Capítulo de Revisão Bibliográfica, a exposição humana a altas concentrações de estrogênio, como o E2, pode causar vários distúrbios à saúde, tais como:

ginecomastia (crescimento das mamas em homens), diminuição da contagem de espermatozoides, câncer de mama, próstata e ovário. (COTRIM *et al.*, 2016).

Montagner *et al.* (2019) apresentaram um conjunto de dados para 39 CE de diferentes classes, analisados em 289 amostras de água potável, durante o período de 2007 a 2015, no Estado de São Paulo. O E2, BPA e CAF apresentaram concentrações médias de 25, 23 e 548 ng L⁻¹, respectivamente. Também no Estado de São Paulo, na cidade de Campinas, Sodré, Locatelli e Jardim (2010) investigaram a presença de 11 CE em amostras de água potável e observaram concentrações médias de 110, 160 e 220 ng L⁻¹ para E2, BPA e CAF, respectivamente. O valor encontrado para o E2 no estudo de Sodré, Locatelli e Jardim (2010) foi semelhante ao obtido nesse estudo.

Machado *et al.* (2016) realizaram um levantamento sobre a presença de CE em amostras de água potável em 22 capitais brasileiras. Porto Alegre/RS, foi a cidade que apresentou os maiores teores de CAF para água potável, variando entre 122 a 2.769 ng L⁻¹. Para as capitais onde se encontrou a maior concentração de CAF (Porto Alegre, São Paulo e Belo Horizonte), os mananciais também foram amostrados. Em Porto Alegre, o Lago Guaíba foi amostrado e apresentou uma variação na concentração entre 1.733 a 2.572 ng L⁻¹. Os autores associaram os elevados resultados de CAF em água potável na cidade de Porto Alegre, com os hábitos culturais (chimarrão) e ao manancial que abastece o sistema de água da cidade.

Nesse estudo, a concentração máxima de CAF foi 832,30 ng L⁻¹, valor inferior ao relatado na capital do Rio Grande do Sul. Mas a presença de CAF em amostras de água potável é um grande indício da presença de esgoto sanitário na fonte hídrica, visto que a CAF é um composto de origem antropogênica (MACHADO *et al.*, 2016). Cenário constatado nesse estudo, onde foi detectado a presença de CAF em 88% das amostras coletadas no Rio dos Sinos, manancial utilizado para a captação de água.

O BPA foi o composto com as maiores concentrações detectadas, os níveis variaram entre <LD a 2.573,34 ng L⁻¹, indicando uma alta variabilidade entre as amostragens. As concentrações de BPA relatadas em água potável varia entre os países: 100 a 64.370 ng L⁻¹ na Colômbia (BEDOYA-RÍOS *et al.*, 2018), média de 220 ng L⁻¹ nos Estados Unidos (STACKELBERG *et al.*, 2007), 10,5 a 53 ng L⁻¹ na França

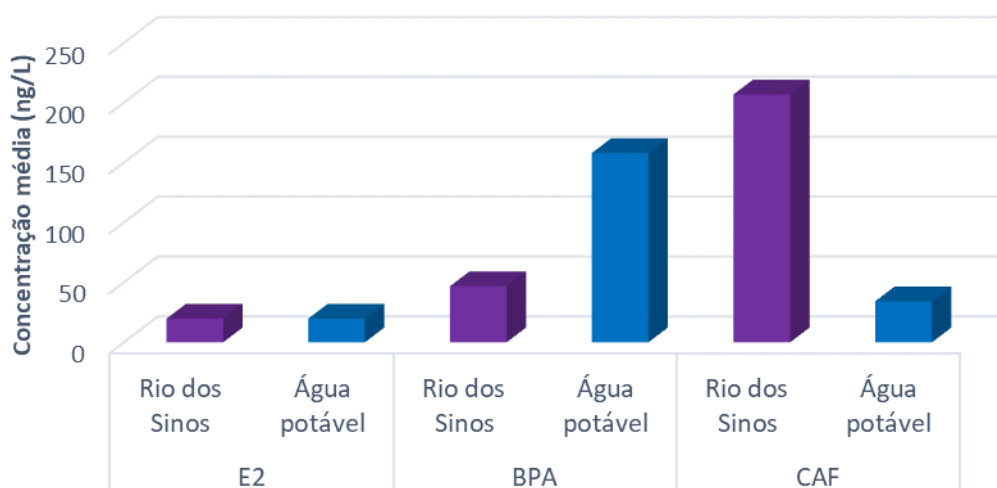
(LOOS *et al.*, 2007), <LD a 6 ng L^{-1} na Itália (VALBONESI *et al.*, 2020) e $0,02 \text{ ng L}^{-1}$ na Alemanha (KUCH; BALLSCHMITER, 2001).

A Diretiva de Água Potável, publicada pelo Conselho da União Européia, (EU, 2020) representa o primeiro regulamento relativo à ocorrência de BPA na água para consumo humano, com a definição do limite superior de $2,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (2.500 ng L^{-1}). No presente estudo, a concentração máxima de BPA foi de $2.573,34 \text{ ng L}^{-1}$, valor acima ao limite da Regulamentação da União Européia.

A exposição do BPA em humanos já foi associada a efeitos endócrinos, doenças cardíacas, diabetes, nascimento prematuro, baixo peso ao nascer, síndrome do ovário policístico, câncer de mama câncer de próstata, concentração reduzida de espermatozóides. (GOUNDEN *et al.*, 2019; LI, DE-KUN *et al.*, 2011; STARLING; AMORIM; LEÃO, 2019; TSE *et al.*, 2017).

Devido as altas concentrações em água potável obtidas para os três compostos, uma visão geral das concentrações médias dos três CE identificados nos dois pontos do Rio dos Sinos e na água potável são apresentados na Figura 8. Para o cálculo da média, nas campanhas em que a concentração ficou abaixo do LD, se considerou a pior hipótese, o valor de LD do composto.

Figura 8 – Concentração média dos contaminantes no Rio dos Sinos e na água potável



Fonte: Elaborada pela autora.

É notório pela Figura 8, que o BPA foi detectado em maiores concentrações na água potável, da torneira, de que na água do Rio dos Sinos. O teste ANOVA ($p < 0,05$), comparando as concentrações dos CE na água potável e na água do Rio

dos Sinos, mostrou que não há diferenças significativas para o E2 ($p = 0,071$). Já para o BPA e a CAF, o teste mostrou que há diferenças significativas para o BPA ($p = 0,023$) e CAF ($p = 0,034$). O teste de Tukey ($p < 0,05$), ver Tabela 13, mostrou que a diferença significativa para BPA ($p = 0,018$) e CAF ($0,033$) está entre a água potável (torneira da UNISINOS) e o ponto Rio dos Sinos jusante, AS2.

Tabela 13 – Resultados da análise de Tukey comparando os resultados dos contaminantes em água potável e no Rio dos Sinos

Composto	Ponto de amostragem	Ponto de amostragem	Significância
E2	AP	AS1	0,875
		AS2	0,072
	AS1	AP	0,875
		AS2	0,202
	AS2	AP	0,072
		AS1	0,202
BPA	AP	AS1	0,233
		AS2	0,018*
	AS1	AP	0,233
		AS2	0,490
	AS2	AP	0,018*
		AS1	0,490
CAF	AP	AS1	0,149
		AS2	0,033*
	AS1	AP	0,149
		AS2	0,777
	AS2	AP	0,033*
		AS1	0,777

* Representa diferenças significativas nos resultados ($p > 0,05$)

Legenda: E2: 17 β -estradiol; BPA: bisfenol A; CAF: cafeína; AS1: Rio dos Sinos montante; AS2: Rio dos Sinos jusante; AP: água potável.

Fonte: Elaborada pela autora

Para o BPA, as concentrações são maiores na água potável do que no Rio dos Sinos. Já para CAF, as concentrações no Rio dos Sinos são maiores do que na água potável. Alguns autores relataram que o BPA na água potável pode ser oriundo das resinas epóxi e poliéster utilizados como revestimento de tubos e nos acessórios utilizados nos sistemas de abastecimento de água. Fatores como a idade dos canos, temperatura e qualidade da água também influenciam na lixiviação do BPA para a água. (BEDOYA-RÍOS *et al.*, 2018; LINTELMANN *et al.*, 2003; MOURA *et al.*, 2020).

Esses resultados podem estar associados a baixa eficiência das Estações de Tratamento de Água (ETA) convencionais na remoção destes contaminantes, já que

as mesmas, não foram projetadas para a remoção desses compostos. Esta situação é ainda agravada devido ao crescimento populacional, deterioração dos recursos hídricos e a carência de saneamento básico. (MACHADO *et al.*, 2016; PEÑA-GUZMÁN *et al.*, 2019; TEODOSIU *et al.*, 2018).

Couto *et al.*, (2019), relatam que as ETA convencionais, que consistem em tratamentos de coagulação, floculação, filtração e desinfecção, como cloração, apresentam baixas eficiências de remoção, principalmente nas etapas de coagulação, floculação e filtração em areia.

Portanto, para remoção de contaminantes emergentes, as ETA municipais, precisam adotar tecnologias avançadas de tratamento, como ozonização, adsorção com carvão ativado, osmose reversa, processos oxidativos, filtração por membranas. (COUTO *et al.* 2019; RODRIGUEZ-NARVAEZ *et al.*, 2017)

Por fim, Valbonesi *et al.* (2020) reforçam que a qualidade da água potável em relação aos CE é motivo de preocupação, pois os riscos que representam a saúde humana e ao meio ambiente, ainda não são totalmente compreendidos.

4.2.3 Estação de Tratamento de Esgoto campus UNISINOS São Leopoldo

As Universidades podem ser consideradas "pequenas cidades" devido ao seu grande tamanho, população e às várias atividades que ocorrem nos campi, os quais têm alguns impactos diretos e indiretos sobre o meio ambiente. (ALSHUWAIKHAT; ABUBAKAR, 2008). A Universidade do Vale do Rio dos Sinos tem como um de seus compromissos, agir em prol da conservação do meio ambiente. (UNISINOS, 2019b). Para isso, a ETE do campus UNISINOS São Leopoldo monitora diversos parâmetros, exigidos pela legislação pertinente, em 11 pontos de amostragem, incluindo o Arroio São João.

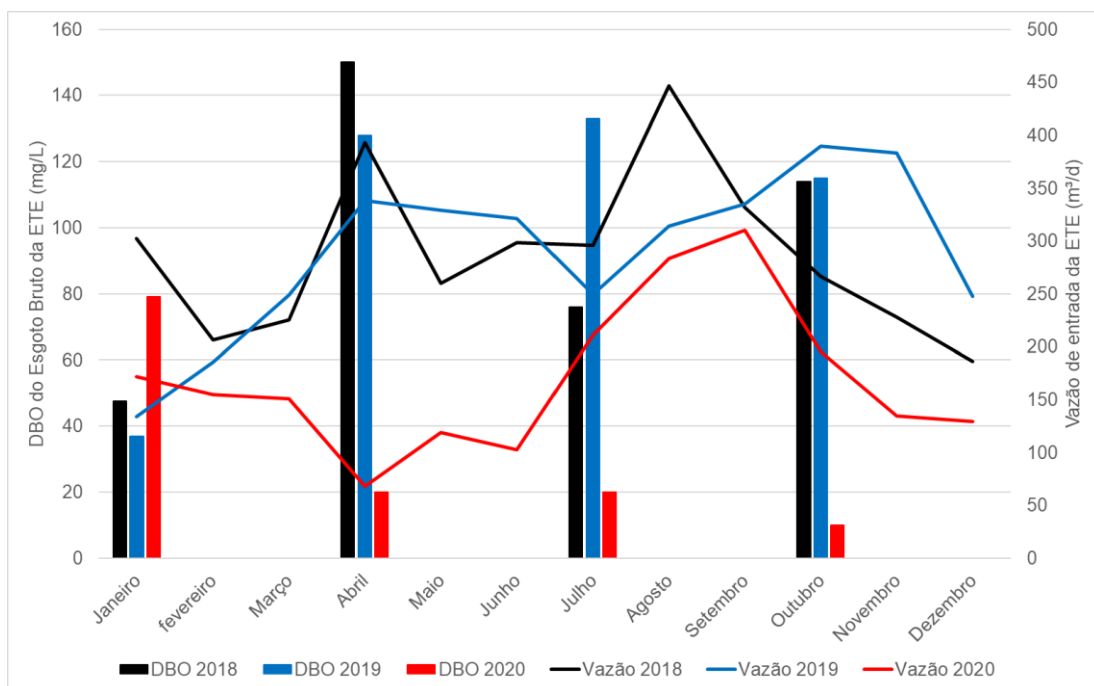
Nesse estudo, se realizou 09 campanhas de amostragem na ETE UNISINOS, incluindo esgoto bruto, esgoto tratado e dois pontos do Arroio São João (ponto a montante e a jusante do ponto de lançamento de esgoto sanitário tratado).

As campanhas amostrais foram realizadas entre os meses de fevereiro a outubro de 2020. Mas 2020 foi um ano atípico. No final do ano de 2019, um surto de doença respiratória, denominado de COVID-19 (Coronavírus) surgiu na cidade de Wuhan, na China. O surto de COVID-19 se espalhou rapidamente em todo o mundo e tornou-se uma pandemia global em 11 de março de 2020. (WORLD HEALTH

ORGANIZATION (WHO), 2021). Devido a pandemia, a UNISINOS suspendeu todas as aulas e atividades presenciais no campus.

A diminuição drástica de pessoas no campus, influenciou diretamente no esgoto gerado pela Universidade. Segundo dados disponibilizados pelo Sistema de Gestão Ambiental (SGA) da UNISINOS, a vazão de esgoto em 2020 diminuiu cerca de 47% quando comparado aos anos de 2018 e 2019. A Figura 9, apresenta o perfil da vazão e as concentrações de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) no esgoto bruto da ETE UNISINOS, nos últimos três anos.

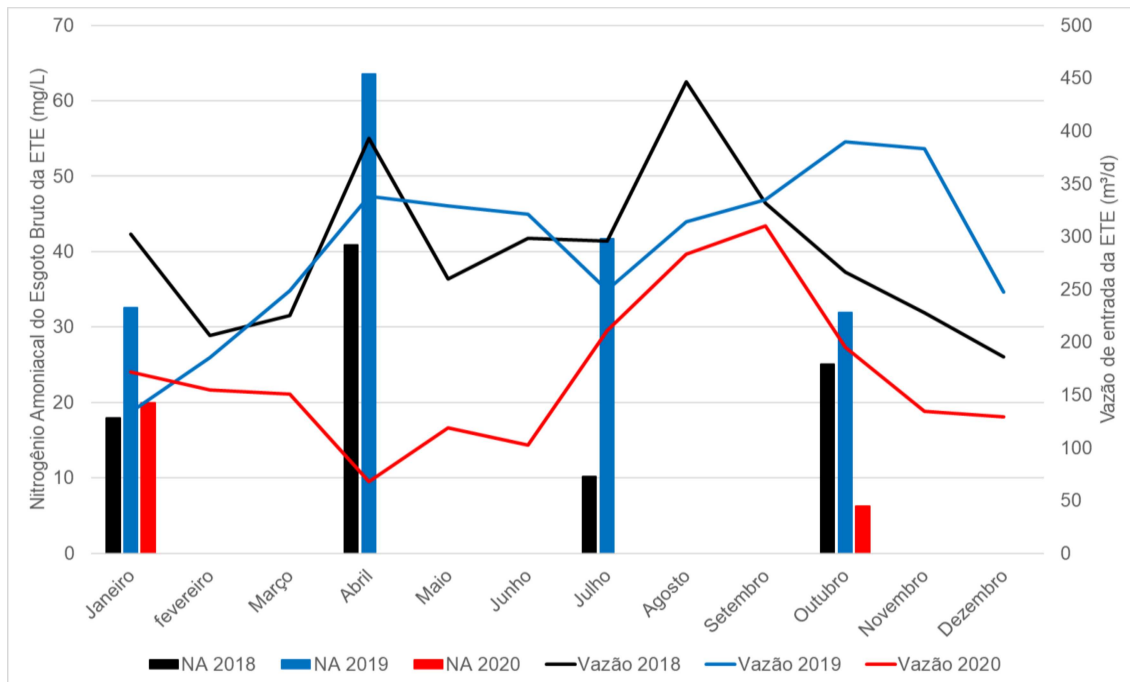
Figura 9 – Perfil de vazão e concentração de DBO no esgoto bruto



Fonte: Elaborada pela autora, com base em UNISINOS (2020).

Já a Figura 10, apresenta o perfil da vazão e as concentrações de Nitrogênio Amoniacal (NA) no esgoto bruto da ETE, nos últimos três anos.

Figura 10 – Perfil de vazão e concentração de nitrogênio amoniaco no esgoto bruto



Fonte: Elaborada pela autora, com base em UNISINOS (2020).

Em função da variabilidade do fluxo de pessoas e utilização do Campus São Leopoldo, tipicamente as concentrações do esgoto bruto da ETE são inferiores a encontrados em ETE municipais convencionas nacionais, como aquelas apresentadas nas pesquisas de Oliveira e Von Sperling (2011) e Von Sperling (2015). Além disso, em função da desocupação do Campus no período 2020 – 2021, devido a Pandemia do Covid 19, a queda da vazão de operação e das concentrações de matéria orgânica e nitrogenada foram elevadas comparado aos anos de 2018 e 2019, conforme pode ser claramente vistas nas Figuras 9 e 10.

O aumento da vazão de entrada, perceptível a partir do mês de setembro/2021, deve-se ao fato da flexibilização, pela Unisinos, da operação dos laboratórios e ingresso de funcionários, professores e alunos ao Campus. De qualquer forma, visualmente, foi possível observar durante todo o ano um nível de esgoto na entrada e no reator UASB da ETE da UNISINOS, bem inferior (47%) ao tradicional. Assim, os resultados apresentados neste capítulo, representam essa condição específica.

4.2.3.1 Esgoto Bruto

As concentrações médias, mínimas e máximas dos compostos investigados em cada campanha para o esgoto bruto, são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 – Concentrações médias, mínimas e máximas dos compostos analisados no ponto EB – Esgoto Bruto

Campanha (n=9)	Data	ESGOTO BRUTO – PONTO EB		
		E2	BPA	CAF
		Média (ng L ⁻¹)	Média (ng L ⁻¹)	Média (ng L ⁻¹)
1ª campanha	17/fev	<LD	279,10 ± 7,58	<LD
2ª campanha	13/ago	<LD	<LD	588,94 ± 20,62
3ª campanha	18/ago	<LD	<LD	703,02 ± 0,34
4ª campanha	25/ago	<LD	<LD	<LD
5ª campanha	14/set	<LD	<LD	<LD
6ª campanha	22/set	<LD	1.412,46 ± 47,33	125,81 ± 3,60
7ª campanha	05/out	<LD	<LD	5.396,84 ± 279,65
8ª campanha	14/out	10.088,81 ± 309,22	<LD	523,64 ± 89,38
9ª campanha	20/out	<LD	<LD	<LD
Concentração mínima		<LD	279,10	125,81
Concentração máxima		10.088,81	1.412,46	5.396,84
Frequência detecção (%)		11	22	55

Legenda: LD: limite de detecção; E2: 17β-estradiol; BPA: bisfenol A; CAF: cafeína;

Concentração mínima e máxima em ng L⁻¹

Fonte: Elaborada pela autora.

Os três compostos alvo foram detectados em pelo menos uma vez, nas amostras. O E2 foi quantificado em apenas uma campanha, mas apresentou a maior concentração de todos, 10.088,81 ng L⁻¹. Nas demais campanhas, ficou abaixo do limite de detecção do método. O BPA foi quantificado em duas campanhas, na faixa de <LD a 1.412,46 ng L⁻¹. Já a CAF, foi o composto que teve a maior frequência de quantificação, com faixa de <LD a 5.396,84 ng L⁻¹.

Em relação ao E2, os valores do presente estudo revelam concentrações mais altas do que a média relatada em ETE municipais brasileiras (FROEHNER *et al.*, 2011; PESSOA *et al.*, 2014), eslovenas e croatas (ČESEN *et al.*, 2019) e chinesas (BEN *et al.*, 2018; ZHU *et al.*, 2015).

Pessoa *et al.* (2014) analisaram 25 amostras em cinco ETE municipais no nordeste do Brasil, no estado do Ceará. A maior ocorrência de estrogênio no EB foi registrada por estrona, em 76% das amostras. O E2 teve uma frequência de ocorrência de 32% e faixa de <LD a 2.300 ng L⁻¹.

No Brasil, na cidade de Belo Horizonte, a concentração de BPA no EB foi de 165,0 ng L⁻¹ (QUEIROZ, FERNANDA B. *et al.*, 2014). Na Colômbia, de 110 a 22.730 ng L⁻¹ (BEDOYA-RÍOS *et al.*, 2018), já na Índia, a concentração média de BPA foi de 170.000 ng L⁻¹ e 16.800 ng L⁻¹ para CAF, também em EB. (SAXENA *et al.*, 2021). Em relação a CAF, os dados obtidos neste, são considerados relativamente baixos, quando comparados com outros estudos. (CASTIGLIONI *et al.*, 2018; SAXENA *et al.*, 2021; YOUNES *et al.*, 2018).

Froehner *et al.*, (2011) detectaram a presença de E2 na faixa de 1.330 a 2.770 ng L⁻¹, em EB, em três plantas municipais de tratamento de esgoto, localizadas na cidade de Curitiba. Os autores também detectaram a presença de CAF, na faixa de 5.250 a 9.310 ng L⁻¹, e BPA 1.290 a 84.110 ng L⁻¹

Em relação a ETE municipais, as concentrações dos compostos em EB varia de acordo com as características de cada país. Na Croácia e na Eslovênia, as faixas de concentração são de <LD a 713 ng L⁻¹ para o E2, 44,3 a 2.620 ng L⁻¹ para o BPA e 133 a 49.600 ng L⁻¹ para CAF (ČESEN *et al.*, 2019). Na China, a concentração média foi de 5 ng L⁻¹ e 191 ng L⁻¹, para E2 e BPA, respectivamente. (ZHU *et al.*, 2015). Na Itália, o E2 foi detectado na faixa de <LD a 37 ng L⁻¹, BPA entre 400 e 470 ng L⁻¹ e CAF, 75.000 a 113.000 ng L⁻¹. (CASTIGLIONI *et al.*, 2018).

Ben *et al.* (2018) investigaram a presença de 42 CE em 14 ETE municipais distribuídas pelo território da China. As variações de concentrações dos contaminantes em EB foram de 3,1 a 83,0 ng L⁻¹, 234 a 1.527 ng L⁻¹ e 46 a 24.108 ng L⁻¹ para E2, BPA e CAF, respectivamente. Sun *et al.*, (2016) também analisaram ETE na China, encontrando valores no EB de 55 a 5.850 ng L⁻¹ de BPA e 35,8 a 4.580 ng L⁻¹ de CAF. Assim, percebemos grandes variações de concentrações desses contaminantes e a necessidade de longos monitoramentos.

Teixeira *et al.* (2017) também realizaram estudo em uma ETE localizada em um campus universitário. O local de estudo foi a ETE da Escola de Engenharia de Lorena, em São Paulo. Um dos objetivos da pesquisa era quantificar a presença de hormônios no esgoto bruto e tratado gerado pela Universidade. Os resultados

mostraram concentrações $7.400 \pm 4,3$ ng L⁻¹ de E2 e $5.100 \pm 2,7$ ng L⁻¹ de estrona (E1) no esgoto bruto.

O valor obtido de E2 em EB por Teixeira *et al.* (2017) também é superior às concentrações comumente detectadas. Os autores justificam tal concentração baseados nas características do esgoto do campus, o qual apresenta vazões inferiores às características de uma ETE municipal, diminuindo a influência de diluições, e é um esgoto constituído majoritariamente por resíduos sanitários. Essa característica também pode ser observada no esgoto gerado pela UNISINOS, no entanto, o campus contempla mais fontes de aporte de esgoto à ETE, como, por exemplo, efluentes dos restaurantes, efluentes dos laboratórios (oriundo de lavagem de vidrarias) e água oriunda do escoamento superficial do campus.

No ano de 2019, durante os meses de agosto, setembro e outubro, Pasini (2019) analisou a presença de E2, BPA e CAF, também na ETE UNISINOS. Os resultados mostraram uma concentração máxima de 452,88 ng L⁻¹ para o E2, 43,07 ng L⁻¹ de BPA e 25,52 ng L⁻¹ de CAF no esgoto bruto. Pasini (2019) relata que a baixa concentração de CAF encontrada pode ter sido prejudicada pela escolha do cartucho de extração, durante o preparo da amostra. A autora utilizou cartucho C8 em sua pesquisa e, sendo assim, não podem ser comparados diretamente com os resultados dessa dissertação. No ano de 2019, a vazão média de esgoto na entrada da ETE UNISINOS foi de 317,65 m³/dia, já em 2020 de 152,60 m³/dia, cerca de 48% a menos que no ano anterior. Indicando uma menor quantidade de pessoas e atividades realizadas no campus.

A alta concentração de E2 em outubro/2020 em setembro/2020 pode estar associado ao fato de a Universidade ter flexibilizado o acesso ao campus para alunos e funcionários, nos últimos meses de 2020. O esgoto gerado era praticamente sanitário e dos laboratórios, visto que restaurantes, lanchonetes e outras atividades não estavam funcionando. O que justifica também as altas concentrações de CAF, já que a sua presença é considerada como um indicador de atividade antrópica.

4.2.3.2 Esgoto Tratado

Os dados de ocorrência dos CE no esgoto tratado da ETE UNISINOS estão Tabela 15. Como pode ser observado na tabela, em algumas campanhas, o E2 e

BPA ainda foram detectados em concentrações relativamente altas após o processo de tratamento.

Tabela 15 – Concentrações médias, mínimas e máximas dos compostos analisados no ponto ET – Esgoto Tratado

Campanha (n=9)	Data	ESGOTO TRATADO – PONTO ET		
		E2	BPA	CAF
		Média das vias (ng L ⁻¹)	Média das vias (ng L ⁻¹)	Média das vias (ng L ⁻¹)
1ª campanha	17/fev	179,63 ± 8,03	<LD	<LD
2ª campanha	13/ago	87,5 ± 106,16	43,16 ± 22,48	<LD
3ª campanha	18/ago	<LD	<LD	<LD
4ª campanha	25/ago	<LD	<LD	<LD
5ª campanha	14/set	<LD	<LD	<LD
6ª campanha	22/set	<LD	991,23 ± 40,39	<LD
7ª campanha	05/out	<LD	<LD	<LD
8ª campanha	14/out	62,44 ± 4,51	31,26 ± 0,07	<LD
9ª campanha	20/out	<LD	<LD	<LD
Concentração mínima		62,44	31,26	<LD
Concentração máxima		179,63	991,23	<LD
Frequência detecção (%)		33	33	-

Legenda: LD: limite de detecção; E2: 17β-estradiol; BPA: bisfenol A; CAF: cafeína;
Concentração mínima e máxima em ng L⁻¹

Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com a Tabela 15, a concentração dos contaminantes no esgoto tratado variou de <LD a 179,63 ng L⁻¹, <LD a 991,23 ng L⁻¹ para o E2 e BPA, respectivamente. Em todas as campanhas, a CAF foi detectada abaixo do LD. Esses dados são consistentes com os resultados de Ben *et al.* (2018), Castiglioni *et al.* (2018), Froehner *et al.* (2011), Mizukawa *et al.* (2019), Pessoa *et al.* (2014) e Sun *et al.* (2016).

A presença dos compostos em estudo em efluentes de ETE municipais foi estudada em diversos países. Na China, a concentração média para o E2 foi de 2,1 ng L⁻¹ e 13 ng L⁻¹ de BPA. (ZHU *et al.*, 2015). Na Itália, o E2 e CAF ficaram abaixo do LD, e BPA foi detectado com uma concentração média de 2,5 ng L⁻¹ (CASTIGLIONI *et al.*, 2018). Na China, as faixas encontradas foram 0,6 a 5,8 ng L⁻¹ (E2), 3,1 a 623,6 ng L⁻¹ (BPA) e 0,5 a 376,5 ng L⁻¹ (CAF). (BEN *et al.*, 2018). Sun *et al.*

al., (2016) também analisaram ETE na China, encontrando valores no ET de <LD a 123,0 ng L⁻¹ de BPA e 2,5 a 414 ng L⁻¹ de CAF.

Teixeira *et al.* (2017) que também realizou estudo em uma ETE universitária (na Escola de Engenharia de Lorena, em São Paulo), encontraram concentração de 4.100 ± 3,5 ng L⁻¹ de E2 e 5.000 ± 3,3 ng L⁻¹ de E1. Os autores associaram esses elevados valores as características do esgoto analisado, as particularidades do campus (sem preparo de refeições, sem moradias) e as condições climáticas do período de amostragem (clima seco), indicando uma maior participação da urina no esgoto e, conseqüentemente, as altas concentrações, visto que os estrogênios são excretados principalmente pela urina.

Pasini (2019) também analisou o efluente da ETE UNISINOS quanto a presença de E2, BPA e CAF. Em três campanhas amostrais, durante agosto a outubro de 2019, a concentração média de E2 e BPA foi de 10,16 e 6,95 ng L⁻¹, respectivamente. A CAF só foi quantificada na última campanha, na concentração média de 0,10 ng L⁻¹ de CAF. Conforme mencionado no item 4.2.3.1, os resultados obtidos nesse estudo não podem ser diretamente comparados com os obtidos por Pasini (2019). Mas de uma forma geral, é possível observar que a CAF é removida quase que completamente durante o tratamento convencional empregado na ETE.

A concentração dos CE nas amostras de efluentes foram menores do que as encontradas no afluente correspondente, o que sugere que a ETE UNISINOS, mesmo com um tratamento do tipo convencional, foi capaz de auxiliar na remoção desses contaminantes. No entanto, em algumas campanhas, as concentrações do E2 e BPA no efluente foram maiores do que no afluente. Esse cenário, pode ser devido à baixa degradação ou à desconjugação as formas livres desses compostos. E Adeel *et al.* (2017) mencionam que existe uma grande variedade de bactérias anaeróbias que podem transformar um estrogênio em outro. Por exemplo, o principal produto da degradação do E2 é o estrona (E1). Logo, altas remoções de E2, podem acarretar maiores concentrações de E1.

Outra razão possível para as maiores concentrações de E2 e BPA no efluente de algumas campanhas, pode ser simplesmente pelas variações diurnas desses compostos. A amostragem pode não representar necessariamente o pico da carga, pois todas as amostragens foram realizadas no período da manhã, e embora as amostras de afluente e efluente tenham sido coletadas no mesmo dia, as amostras

do afluente representam condições de tempo anterior as do efluente, que já tiverem seu tempo de retenção hidráulica na ETE.

Conforme descrito na metodologia desse estudo, o esgoto sanitário é tratado por meio de um tratamento primário seguido por um reator UASB. Bueno, Botella e Rico (2018) relatam que a remoção de CE em reatores do tipo UASB é decorrente, principalmente, das suas transformações biológicas e sorção aos materiais sólidos. Fatores como temperatura, taxa de carga orgânica, tempo de retenção hidráulica, tempo de retenção do lodo e a velocidade de ascensão do efluente são parâmetros que influenciam na eficiência de remoção.

Avaliando estatisticamente as concentrações dos contaminantes emergentes estudados no esgoto bruto e esgoto tratado da ETE UNISINOS, com o teste ANOVA, percebe-se que não houve diferenças significativas para E2 ($p = 0,193$) e BPA ($p = 0,477$). Ou seja, os processos atuais da ETE UNISINOS não são eficientes para remoção de E2 e BPA. Já em relação a CAF, o teste ANOVA mostrou que há diferenças significativas ($p = 0,012$) comparando as concentrações desse contaminante no esgoto bruto e esgoto tratado. Ou seja, os processos atuais da ETE UNISINOS são eficientes para redução das concentrações iniciais de CAF, confirmando a proposição de Ide *et al.* (2013) e Mizukawa *et al.* (2019). O principal mecanismo para a redução e/ou remoção da CAF na fase aquosa, é a biodegradação, já que esse composto apresenta lenta fotodegradação e baixa tendência de sorção. (ČESEN *et al.*, 2019; YOUNES *et al.*, 2018).

Resultados semelhantes foram obtidos Queiroz *et al.* (2012) que avaliaram o comportamento de CE em reatores UASB operados sob diferentes tempos de detenção hidráulica e concluíram que: os reatores UASB foram ineficientes na remoção do BPA.

Froehner *et al.* (2011) analisaram uma ETE municipal, no Paraná, com as seguintes etapas de tratamento: preliminar seguido de UASB, combinado com precipitação química e flotação por ar dissolvido. Os autores detectaram no esgoto tratado uma concentração média de 760 ng L^{-1} para o E2, e não detectaram a presença de BPA e CAF no esgoto tratado. As porcentagens de remoção foram de 66,5% para o E2 e 100% para o BPA e CAF.

No estado do Ceará, Pessoa *et al.* (2014) analisaram a remoção de quatro estrogênios em uma ETE municipal, que opera com um reator UASB seguido por cloração pós-tratamento. Os autores relataram uma remoção de 100% para o E1 e

87% para o E2, e atribuíram a adsorção ao lodo como a responsável pela alta remoção de E1 e E2 da fase líquida.

A remoção de 14 contaminantes de um efluente sanitário sintético, contendo a adição de 10.000 ng L⁻¹ de cada analito, foi avaliada por Bueno; Botella e Rico (2018). A primeira etapa foi constituída por um reator do tipo UASB, onde a biomassa anaeróbica foi eficiente na remoção de E2 (80 a 99%) e BPA (53 a 95%). Em relação a remoção por sorção ao lodo anaeróbico, o E2 apresentou um percentual de 0,6. Por meio de um balanço de massa, os autores concluíram que a biotransformação foi o principal mecanismo de remoção dos CE, seguido, em menor proporção, da sorção dos contaminantes no lodo. E de acordo com Froehner *et al.* (2011), há evidências de que a adsorção do E2 no lodo ocorre rapidamente na primeira meia hora e, em seguida, diminui.

Os processos biológicos são os mais utilizados no tratamento de efluentes sanitários, fazendo parte do chamado tratamento convencional. No entanto, alguns compostos são difíceis de se remover, possivelmente devido às suas características. (FROEHNER *et al.*, 2011). Deblonde; Cossu-Leguille e Hartemann (2011), relatam que as ETE com tratamentos do tipo convencional, apresentam em torno de 71% de eficiência na remoção de BPA. Pois o BPA é um composto químico moderadamente hidrofóbico, degradado principalmente em condições aeróbias. (PETEFFI *et al.*, 2019).

De forma geral, a remoção de CE nas unidades de ETE é dependente das propriedades físico-químicas dos contaminantes, das configurações dos sistemas de tratamento e das condições operacionais aplicadas às unidades de tratamento. (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; FROEHNER *et al.*, 2011)

4.2.3.3 Arroio São João

As concentrações medidas de E2, BPA e CAF são apresentadas na Tabela 16. As concentrações de E2 nos pontos SJ1 e SJ2 estão na faixa de <LD a 5.279,66 ng L⁻¹ e <LD a 5.931,67 ng L⁻¹, respectivamente. Concentrações de BPA nos pontos de coleta variaram de <LD a 3.391,75 ng L⁻¹ e <LD a 6.295,95 ng L⁻¹ para SJ1 e SJ2. A CAF apresentou uma variação de <LD a 2.024,04 ng L⁻¹ e <LD a 716,72 ng L⁻¹.

Tabela 16 – Concentrações médias, máximas e mínimas e frequência de quantificação dos compostos analisados nos pontos SJ1 – Arroio São João montante e SJ2 – Arroio São João jusante

Campanha (n=9)	Data	ARROIO SÃO JOÃO – PONTO SJ1			ARROIO SÃO JOÃO – PONTO SJ2		
		E2	BPA	CAF	E2	BPA	CAF
		Média (ng L ⁻¹)	Média (ng L ⁻¹)	Média (ng L ⁻¹)	Média (ng L ⁻¹)	Média (ng L ⁻¹)	Média (ng L ⁻¹)
1ª campanha	17/fev	5.279,66 ± 26,84	164,02 ± 15,32	295,92 ± 57,99 D	4.221,46 ± 72,12	708,52 ± 4,37	181,65 ± 45,07
2ª campanha	13/ago	<LD	<LD	673,48 ± 24,75 D	<LD	<LD	84,90 ± 44,01
3ª campanha	18/ago	<LD	<LD	107,10 ± 8,74 D	<LD	<LD	104,85 ± 6,69
4ª campanha	25/ago	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
5ª campanha	14/set	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
6ª campanha	22/set	157,15 ± 5,66	178,23 ± 3,42	464,99 ± 27,0 D	20,22 ± 2,57	6.295,95 ± 329,51	118,82 ± 14,36
7ª campanha	05/out	75,28 ± 16,61	3.391,75 ± 61,31	2.024,04 ± 42,16 D	98,92 ± 1,08	5.393,10 ± 47,24	716,72 ± 43,20
8ª campanha	14/out	191,87 ± 9,73	82,0 ± 3,19	312,57 ± 17,82 D	5.931,67 ± 184,66	91,46 ± 3,50	162,33 ± 118,49
9ª campanha	20/out	<LD	<LD	79,67 ± 1,18 D	32,77 ± 7,34	75,13 ± 10,49	76,68 ± 10,58
Concentração mínima		75,28	4,38	20,81	20,22	8,24	76,68
Concentração máxima		5.279,66	3.391,75	2.024,04	5.931,67	6.295,95	716,72
Frequência detecção (%)		44	44	78	55	55	78

Legenda: LD: limite de detecção; E2: 17β-estradiol; BPA: bisfenol A; CAF: cafeína; Concentração mínima e máxima em ng L⁻¹

Fonte: Elaborada pela autora.

Em algumas campanhas, os níveis médios de concentração para o E2 e BPA observados no ponto SJ1 foram maiores quando comparados com o SJ2. Essas altas concentrações a jusante, podem ser atribuídas ao lançamento direto de esgoto sanitário no arroio pela comunidade vizinha ao campus UNISINOS São Leopoldo. Peteffi *et al.* (2019) também atribuiu as altas concentrações de BPA em arroios e riachos que passam por bairros altamente povoados, pelo lançamento de esgoto sem pré-tratamento. Em águas superficiais, a fotólise, biodegradação e sorção, são as principais vias de atenuação do E2 para a fase dissolvida d'água. (ADEEL *et al.*, 2017).

O teste ANOVA mostrou que não há diferenças significativas para o E2 ($p = 0,516$) e BPA ($p = 0,142$), comparando as concentrações destes contaminantes na água superficial do arroio São João montante e jusante da ETE UNISINOS. Ou seja, as concentrações lançadas de E2 e BPA pelo efluente da ETE não impactam significativamente na contaminação do corpo receptor.

No entanto, em relação a CAF, o teste ANOVA mostrou que há diferenças significativas ($p = 0,045$) comparando as concentrações desse contaminante na água superficial do arroio São João montante e jusante da ETE UNISINOS.

Peteffi *et al.*, (2019) analisaram 24 amostras dos arroios Luiz Rau e Pampa, afluentes do Rio dos Sinos, localizados na cidade de Novo Hamburgo, no estado do Rio Grande do Sul. Os arroios são caracterizados por uma grande concentração de população urbana, e recebem esgoto domésticos e efluentes industriais. Os autores encontraram uma concentração na faixa de não detectado a $498,2 \text{ ng L}^{-1}$ para o BPA e $41,7$ a $28.439,6 \text{ ng L}^{-1}$ para a CAF.

Arsand *et al.* (2018) desenvolveram um método de triagem, semi-quantitativo, para detecção, identificação e confirmação de 300 produtos de higiene pessoal, fármacos e pesticidas. Os autores analisaram amostras de seis pontos ao longo do Arroio Dilúvio, em Porto Alegre, e detectaram a presença de CAF em concentrações $>1.000 \text{ ng L}^{-1}$.

Por fim, fez-se uma comparação estatística das concentrações dos contaminantes no arroio São João a montante e jusante com as concentrações obtidas nos pontos do Rio dos Sinos, montante e jusante da captação de água. O teste ANOVA mostrou que não há diferenças significativas para o E2 ($p = 0,416$), BPA ($p = 0,054$) e CAF ($p = 0,113$). Ou seja, as concentrações destes contaminantes no Rio dos Sinos e Arroio São João são similares nesses pontos.

4.3 AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL

As concentrações máximas medidas de E2, BPA e CAF nas águas superficiais foram utilizadas para avaliar o risco ecotoxicológico por meio do quociente de risco (QR). Dados da literatura sobre a toxicidade de cada contaminante foram pesquisados. A Tabela 17 a seguir apresenta os respectivos QR.

Tabela 17 – Quociente de risco (QR) e sua classificação para as águas superficiais estudadas

RIO DOS SINOS				
Composto	MEC (ng L ⁻¹)	PNEC (ng L ⁻¹)	MEC/PNEC	QR
E2	6127,99	2,0 ^a	3063,99	Alto
BPA	3294,63	60,0 ^b	54,91	Alto
CAF	1221,95	5200,0 ^b	0,23	Médio
ARROIO SÃO JOÃO				
Composto	MEC (ng L ⁻¹)	PNEC (ng L ⁻¹)	MEC/PNEC	QR
E2	5931,67	2,0 ^a	2965,83	Alto
BPA	6295,95	60,0 ^b	104,93	Alto
CAF	2024,04	5200,0 ^b	0,38	Médio

Legenda: ^aCaldwell *et al.* (2012) ^bYou *et al.* (2015); E2: 17β-estradiol; BPA: bisfenol A; CAF: cafeína; MEC: concentração máxima medida; PNEC: concentração medida sem efeito; QR: quociente de risco.

Fonte: Elaborada pela autora.

Os QR para o E2 e BPA no Rio dos Sinos e no arroio São João ficaram acima de 1,0, indicando um alto risco. Já a CAF, apresentou um risco entre 0,1 e 1,0, indicando um risco médio. Em estudos anteriores, riscos médios e altos foram encontrados para o BPA e CAF. (PETEFFI *et al.*, 2019). Razão MEC/PNEC > 1,0 foi encontrada para o E2 e BPA, indicando que essas substâncias podem causar risco na biota aquática. (CALDWELL *et al.*, 2012). You *et al.* (2015) encontraram uma razão MEC/PNEC de 15,3 para o BPA e 0,57 para a CAF.

Embora os valores de quociente de risco para a CAF nas amostras de águas superficiais tenham sido considerados como risco médio, Sodr e, Dudra e Dos Santos (2018) relatam que mesmo substâncias que apresentam um QR de risco médio, requerem aten o e necessitam também de pesquisas sobre seus efeitos ecotoxicológicos.

O quociente de risco da exposição ambiental aos contaminantes foi considerado isoladamente para cada composto, mas, ressalta-se, que no meio ambiente essas substâncias estão presentes em conjunto e envolvem misturas complexas. You *et al.* (2015) alertam que a toxicidade da mistura e os efeitos de diferentes classes de contaminantes emergentes devem ser considerados. Portanto, é necessário um monitoramento contínuo das concentrações desses contaminantes e uma avaliação mais abrangente dos riscos ecotoxicológicos e a saúde humana.

4.4 VARIÁVEIS QUE PODEM INFLUENCIAR NAS CONCENTRAÇÕES DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Em função das dificuldades de determinação da concentração de contaminantes emergentes no meio ambiente, muitas pesquisas estão buscando correlacionar as concentrações de CE e outras variáveis. Ide *et al.* (2013), Ide *et al.* (2017) e Mizukawa *et al.* (2019) analisaram a correlação de alguns contaminantes emergentes com parâmetros físico-químicos em águas superficiais. Já Bai *et al.* (2018), Benotti e Brownawell (2007), De Sousa *et al.* (2018), Peteffi *et al.* (2019) e You *et al.* (2015) analisaram o efeito da precipitação e/ou temperatura, com base nas estações do ano, na concentração de CE.

Nesta dissertação, para águas superficiais (Rio dos Sinos e Arroio São João), fez-se uma avaliação das condições meteorológicas, especificamente, temperatura e precipitação, e sua influência na presença de BPA, E2 e CAF. Considerou-se todos os resultados obtidos nestas matrizes, já que a análise de variância (ANOVA) mostrou que não há significância nas concentrações destes contaminantes, conforme apresentado no item 4.2.3.3 deste trabalho.

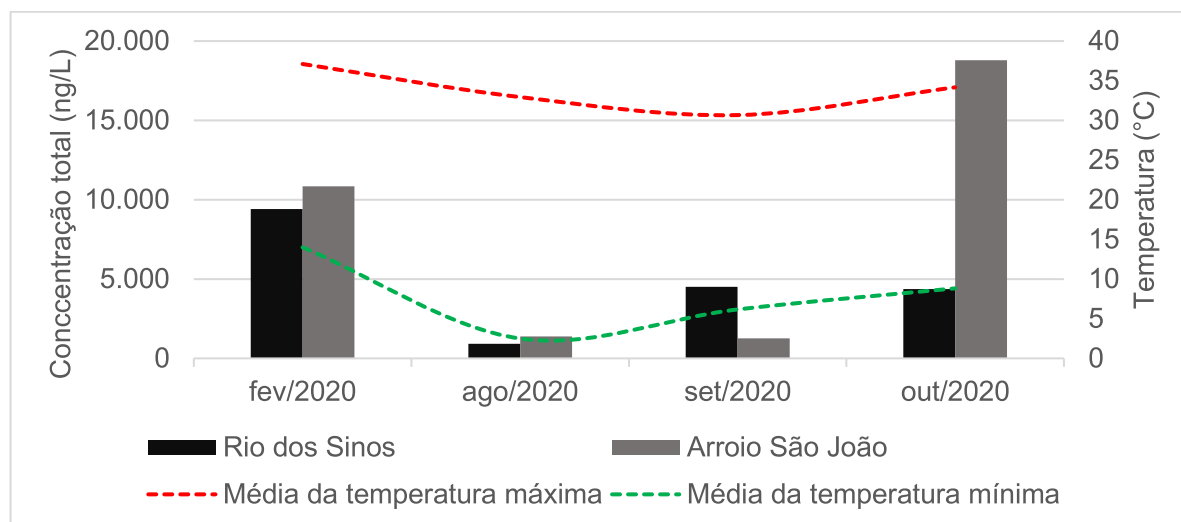
Para a ETE UNISINOS, considerou-se, além dos parâmetros meteorológicos, as concentrações físico-químicas e biológicas monitoradas pelo SGA UNISINOS, do esgoto bruto da entrada da ETE. Fez-se essa comparação com as concentrações de BPA, E2 e CAF encontradas no esgoto bruto durante todo o ano de 2020.

4.4.1 Águas Superficiais (Rio dos Sinos e Arroio São João)

Neste estudo, as concentrações medidas dos contaminantes em estudo nas águas superficiais (Rio dos Sinos e arroio São João) foram comparadas, visando examinar um padrão sazonal.

Na Figura 11 é apresentada a relação entre as concentrações dos compostos e a temperatura ambiental durante o período de amostragem. As concentrações mostradas na Figura 11 são relativas à soma das concentrações dos compostos em estudo. O Rio dos Sinos se refere a soma das concentrações dos pontos AS1 e AS2, e o arroio São João, a soma das concentrações dos pontos SJ1 e SJ2. Quando se teve uma concentração <LD, se considerou a pior situação, o valor de LD para o respectivo composto.

Figura 11 – Concentração total dos compostos detectados nos pontos do Rio dos Sinos e arroio São João e as temperaturas mínimas e máximas mensais durante os meses de amostragem

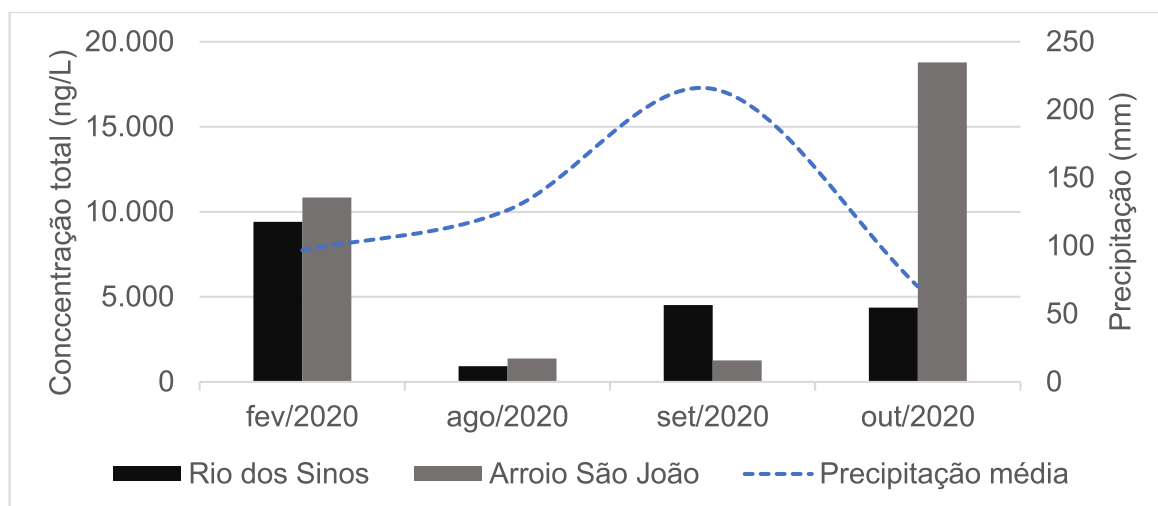


Fonte: Elaborado pela autora, com base em Weather Spark (2020)

Entre os dois recursos hídrico estudados, as maiores concentrações de contaminantes na fase dissolvida d'água foram no arroio São João, para o mês de outubro, na primavera. O que pode estar relacionado com o lançamento de esgoto sanitário sem tratamento, pela comunidade vizinha ao campus UNISINOS São Leopoldo. Tendo em consideração que o lançamento de efluentes pela ETE UNISINOS não impacta negativamente o corpo receptor, conforme já discutido anteriormente. Assim, em termos de concentração de CAF, a ETE UNISINOS pode estar contribuindo para a diluição desse composto no arroio São João.

A Figura 12 apresenta a relação entre as concentrações dos compostos e a precipitação média durante o período de amostragem. As concentrações mostradas na Figura 12 também são relativas à soma das concentrações médias dos três compostos em estudo.

Figura 12 – Concentração total dos compostos detectados nos pontos do Rio dos Sinos e arroio São João precipitação média durante os meses de amostragem



Fonte: Elaborado pela autora, com base em Weather Spark (2020).

A análise da Figura 12 mostra que para as águas superficiais, as maiores concentrações foram detectadas nos meses de fevereiro/2020 e outubro/2020. Estes foram meses mais secos, que coincidem com o período de estiagem da Bacia do hidrográfica do Rio dos Sinos.

Já as menores concentrações, foram nos meses mais chuvosos, agosto/2020 e setembro/2020. Essas menores concentrações podem ser reflexos da diluição desses compostos, a qual ocorre devido ao aumento da vazão dos recursos hídricos, devido a períodos mais chuvosos. De Sousa *et al.* (2018) também encontraram maiores concentrações de CE em meses secos, e menores concentrações em meses chuvosos.

No entanto, as correlações estatísticas realizadas não apresentam efeitos significativos para a variável precipitação. O coeficiente de Pearson, mostrou forte correlação entre o E2 e as variáveis temperatura máxima ($p = 0,670$ para $p < 0,01$) e temperatura mínima ($p = 0,682$ para $p < 0,01$). Já a correlação de Spearman, mostrou-se forte entre as variáveis temperatura (máxima e mínima) e todos os parâmetros. Ou seja, as diferenças de temperaturas podem influenciar nas concentrações

desses contaminantes no meio ambiente. Estes resultados podem ser verificados na Tabela 18.

Tabela 18 – Resultados das correlações estatísticas entre os CE estudados e variáveis meteorológicas.

Composto	Correlação	Variáveis					
		Precipitação	Tmáx	Tmín	E2	BPA	CAF
E2	Pearson	-0,241*	0,670**	0,682**	1,0	-0,081	0,102
BPA		0,118	-0,133	0,122	-0,081	1,0	0,295**
CAF		-0,401**	0,348**	0,386**	0,102	0,295**	1,0
E2	Tau de Kendall	-0,258**	0,433**	0,568**	1,0	0,280**	0,242**
BPA		-0,297**	0,258**	0,365**	0,280**	1	0,372**
CAF		-0,431**	0,434**	0,348**	0,242**	0,372**	1
E2	Rô de Spearman	-0,354**	0,524**	0,662**	1,0	0,405**	0,366**
BPA		-0,346**	0,310**	0,524**	0,405**	1,0	0,522**
CAF		-0,535**	0,560**	0,484**	0,366**	0,522**	1,0

Legenda: Tmáx: temperatura máxima; Tmín: temperatura mínima; E2: 17 β -estradiol; BPA: bisfenol A; CAF: cafeína; *A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades); **A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

Fonte: Elaborada pela autora.

Considerando as águas superficiais analisadas por esta pesquisa, é possível perceber uma correlação estatística (Spearman) média/forte entre os compostos E2 e BPA (0,405); E2 e CAF (0,366) e BPA e CAF (0,522).

Os dados obtidos neste estudo são consistentes com os resultados de Peteffi *et al.* (2019), que encontraram uma correlação moderada de Spearman entre BPA e CAF (0,402, $p = 0,015$) em água superficial. Montagner *et al.* (2014) encontraram uma correlação razoável ($R^2 = 0,4664$) entre a concentração de cafeína e atividade estrogênica, por meio da análise de componentes principais.

Embora as limitações desta pesquisa, parece que a temperatura pode ser uma variável que pode influenciar a presença e concentração de E2, CAF e BPA em águas superficiais.

Efeito contrário ao relatado nesse estudo entre a correlação de temperatura e precipitação nas concentrações de CE foi observado em Singapura. No estudo, as concentrações de diversos CE não apresentaram nenhuma dependência com a temperatura. Mas a variação na concentração de CAF foi atribuída a precipitação ($p = 0,703$). (YOU *et al.*, 2015).

4.4.2 ETE UNISINOS (Esgoto Bruto)

No ano de 2020, a ETE do Campus da UNISINOS em São Leopoldo teve uma drástica redução de vazão de entrada e, conseqüentemente, nas concentrações de parâmetros físico-químicos, conforme mencionado no item 4.2.3. A Tabela 19, apresenta os dados de esgoto bruto monitorados trimestralmente durante o ano de 2020, pelo SGA UNISINOS.

Tabela 19 – Parâmetros monitorados no esgoto bruto da ETE UNISINOS

PARÂMETROS MONITORADOS (em mg/L)	Esgoto Bruto				Padrão de emissão CONSEMA 355/17
	jan/20	abr/20	jul/20	out/20	
Alumínio Total	3,15	0,263	0,241	0,28	10
Arsênio Total	N.D	N.D	N.D	N.D	0,1
Bário Total	0,095	N.D	0,040	0,08	5,0
Boro Total	0,07	N.D	N.D	0,12	5,0
Cádmio Total	N.D	N.D	N.D	N.D	0,1
Chumbo Total	N.D	N.D	N.D	N.D	0,2
Cianeto	0,02	0,02	N.D	0,01	0,2
Cobalto Total	N.D	N.D	N.D	N.D	0,5
Cobre Total	N.D	N.D	0,011	N.D	0,5
Cromo Total	0,02	N.D	N.D	N.D	0,1
Cromo Hexavalente	N.D.	N.D	N.D	N.D	0,5
DBO	79	20,0	20	10,00	100
Estanho Total	N.D.	N.D	N.D	N.D	4,0
Fenol	0,04	0,020	N.D	0,03	0,1
Ferro Total	5,99	3,488	2,679	3,72	10
Fluoreto	0,74	0,499	< 0,2	N.D	10
Fósforo Total	3,93	0,198	N.D	0,50	não consta
Lítio Total	N.D	N.D	N.D	N.D	10
Manganês Total	0,317	0,583	0,25	0,246	1,0
Mercúrio Total	N.D	N.D	N.D	N.D	0,01
Molibdênio Total	N.D	N.D	N.D	N.D	0,5
Níquel Total	N.D	N.D	N.D	N.D	1,0
Nitrogênio Amoniacal	19,96	N.D	N.D	6,27	não consta
Nitrogênio Total Kjeldahl	40,6	5,52	< 5	10,04	não consta
Prata Total	N.D	N.D	N.D	N.D	0,1
Sólidos Sedimentáveis	0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	1

Legenda: N.D: não detectado.

Fonte: Dados disponibilizados pelo SGA UNISINOS.

No Estado do Rio Grande do Sul, a Resolução CONSEMA nº 355/2017 define os padrões de emissão de efluentes em águas superficiais. De acordo com a Tabela 19, a qual apresenta dados do monitoramento dos parâmetros físico-químicos do esgoto bruto, praticamente todos esses parâmetros já estão abaixo do limite determinado pela resolução. O que reforça que o esgoto sanitário gerado pelo campus UNISINOS São Leopoldo foi atípico durante o ano de 2020.

A partir destes dados da Tabela 19 e buscando uma análise entre a presença de contaminantes emergentes e parâmetros usuais de monitoramento do esgoto bruto da ETE UNISINOS, realizou-se correlações estatísticas de Pearson, Tau de Kendall e Spearman. Para os parâmetros arsênio, cádmio, chumbo, cobalto, cromo hexavalente, estanho, lítio, mercúrio, molibdênio, níquel, prata e sólidos sedimentais, não foi possível realizar as análises de correlações, pois eles não foram detectados no esgoto bruto.

Durante a análise dos dados, a correlação de Pearson apresentou efeito grande entre o BPA e precipitação ($p = 0,537$) e um efeito médio entre E2 e Boro ($p = 0,462$) e CAF e Boro ($p = 0,423$).

Na correlação Tau de Kendall, nenhum dos parâmetros apresentou correlação muito forte, mas algumas correlações médias e fracas foram observadas para o E2, como a correlação com a precipitação ($p = -0,687$), temperatura máxima ($p = 0,488$), boro ($p = 0,625$), cobre ($p = -0,549$), DBO ($p = -0,587$) e fluoreto ($p = -0,587$). Já o BPA, apresentou correlação com a temperatura máxima ($p = 0,450$), temperatura mínima ($p = 0,538$) e cobre ($p = -0,478$). Alumínio, bário, cianeto, fenol, ferro, fósforo, nitrogênio amoniacal e kjeldahl apresentaram correlação com o BPA de ($p = 0,553$).

Já a correlação de Spearman, mostrou-se forte para a correlação de E2 com os seguintes parâmetros: precipitação ($p = -0,784$), temperatura máxima ($p = 0,550$), boro ($p = 0,729$), cobre ($p = -0,620$), DBO ($p = -0,696$). Os parâmetros alumínio, bário, cianeto, fenol, ferro, fósforo, nitrogênio amoniacal e kjeldahl, apresentaram efeito médio ($p = 0,474$). O BPA apresentou forte correlação com o alumínio, bário, cianeto, fenol, ferro, fósforo nitrogênio amoniacal e kjeldahl ($p = 0,612$), cobre ($p = 0,572$) e temperatura mínima ($p = 0,699$). E uma correlação média com a temperatura máxima ($p = 0,438$), bário ($p = 0,493$), cromo e manganês ($p = 0,472$). A CAF apresentou somente uma correlação moderada com a DBO ($p = -0,401$). Estes resultados podem ser verificados na Tabela 20.

Tabela 20 – Resultados das correlações estatísticas entre os CE estudados, variáveis meteorológicas e parâmetros físico-químicos para o esgoto bruto

Variáveis	Correlação								
	Pearson			Tau de Kendall			Rô de Spearman		
	E2	BPA	CAF	E2	BPA	CAF	E2	BPA	CAF
Precipitação	-0,341	0,537	-0,378	-0,687**	-0,253	-0,264	-0,784**	-0,328	-0,296
Tmáx	0,137	-0,284	0,105	0,488**	0,450**	0,066	0,550**	0,438*	0,100
Tmín	0,179	0,150	0,078	0,211	0,538**	-0,198	0,318	0,699**	-0,210
E2	1,0	-0,130	-0,029	1,0	0,084	0,209	1,0	0,119	0,280
BPA	-0,130	1,0	-0,175	0,084	1,0	0,010	0,119	1,0	0,096
CAF	-0,029	-0,175	1,0	0,209	0,010	1,0	0,280	0,096	1,0
Alumínio Total	-0,116	0,099	-0,192	0,398*	0,553**	-0,074	0,474*	0,612**	-0,059
Bário Total	0,278	-0,098	0,208	0,398*	0,553**	-0,074	0,474*	0,612**	-0,059
Boro Total	0,462*	-0,207	0,423	0,625**	0,332	0,148	0,729**	0,493*	0,151
Cianeto	0,199	-0,056	0,122	0,398*	0,553**	-0,074	0,474*	0,612**	-0,059
Cobre Total	-0,379	0,155	-0,322	-0,549**	-0,478*	-0,040	-0,620**	-0,572**	-0,048
Cromo Total	-0,124	0,103	-0,200	-0,146	0,394*	-0,282	-0,164	0,472*	-0,337
DBO	-0,221	0,147	-0,289	-0,587**	-0,037	-0,295	-0,696**	0,033	-0,401
Fenol	0,310	-0,116	0,243	0,398*	0,553**	-0,074	0,474*	0,612**	-0,059
Ferro Total	0,087	0,002	0,006	0,398*	0,553**	-0,074	0,474*	0,612**	-0,059
Fluoreto	-0,307	0,183	-0,364	-0,587**	-0,037	-0,295	-0,696**	0,033	-0,401
Fósforo Total	-0,041	0,064	-0,120	0,398*	0,553**	-0,074	0,474*	0,612**	-0,059
Manganês	-0,124	0,103	-0,200	-0,146	0,394*	-0,282	-0,164	0,472*	-0,337
Nitrogênio Amoniacal	0,087	0,002	0,006	0,398*	0,553**	-0,074	0,474*	0,612**	-0,059
Nitrogênio Total Kjeldahl	-0,031	0,059	-0,11	0,398*	0,553**	-0,074	0,474*	0,612**	-0,059

Legenda: Tmáx: temperatura máxima; Tmín: temperatura mínima; E2: 17 β -estradiol; BPA: bisfenol A; CAF: Cafeína;. *A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades); **A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

Fonte: Elaborada pela autora.

A ocorrência de CAF em água superficial foi comparada a parâmetros físico-químicos e microbiológicos por outros autores. Ide *et al.* (2013) encontraram uma correlação de Pearson entre a CAF e DBO (0,3221, $p < 0,026$), CAF e coliformes totais (0,3863, $p < 0,007$) e CAF e nitrogênio amoniacal (0,3934, $p < 0,006$). Mizukawa *et al.* (2019) encontraram uma correlação de Pearson moderada/forte entre CAF e nitrogênio amoniacal ($R = 0,6482$) e CAF e coliformes termotolerantes ($R = 0,7375$). Ide *et al.* (2017) obtiveram uma correlação entre CAF e o CE gemfibrozil ($R = 0,785$,

p <0,001), CAF e Cetoprofeno (R = 0,712, p <0,001), E2 e o contaminante 4-metilbenzilideno cânfora (R = 0,744, p <0,001) e E2 e CAF (R = 0,710, p <0,001).

4.5 OCORRÊNCIA DOS CONTAMINANTES NO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO – ESTUDO PRELIMINAR

A ocorrência de E2, BPA e CAF sorvidos no material particulado em suspensão foi analisada para as amostras aquosas da 1ª e 6ª campanhas. Essas campanhas foram escolhidas de forma aleatória. O MPS obtido da etapa de filtração foi tratado e analisado.

A massa de MPS filtrada das amostras aquosas variou de 2 a 26,6 mg/L em massa seca. Nas Tabelas 21 e 22, são apresentadas as concentrações médias das vias das amostras de MPS em ng g⁻¹ em massa seca, e suas respectivas concentrações obtidas na fase dissolvida em ng L⁻¹. Também é apresentado a porcentagem de partição para a fase particulada, a qual foi calculada a partir da Equação 5, descrita na metodologia desse estudo. Quando não foi possível quantificar o composto no MPS ou na fase dissolvida, no cálculo de partição, se considerou a pior situação para cada composto, seu valor de detecção.

Tabela 21 – Concentrações dos compostos detectados no material particulado em suspensão (MPS) e na fase dissolvida (FD), e porcentagem da distribuição dos compostos para a fase particulada para a 1ª campanha.

(continua)

1ª Campanha – 17 de fevereiro de 2020				
Ponto de amostragem	Variável	E2	BPA	CAF
AS1	MPS (ng mg ⁻¹)	5,20 ± 7,41	57,28 ± 65,38	3,81 ± 11,48
	FD (ng L ⁻¹)	1.885,77 ± 18,53	<LD	608,81 ± 21,77
	Pmps (%)	4,78	96,50	10,22
AS2	MPS (ng mg ⁻¹)	0,47 ± 0,71	49,11 ± 45,77	4,43 ± 23,80
	FD (ng L ⁻¹)	6.127,99 ± 128,28	49,40 ± 3,83	701,85 ± 19,67
	Pmps (%)	0,14	94,87	10,49
AP	MPS (ng mg ⁻¹)	408,39 ± 4,80	1.473,05 ± 55,25	64,63 ± 10,11
	FD (ng L ⁻¹)	437,50 ± 9,02	1.784,35 ± 164,51	832,30 ± 5,92
	Pmps (%)	42,75	39,78	5,84

(conclusão)

Ponto de amostragem	Variável	E2	BPA	CAF
EB	MPS (ng mg ⁻¹)	61,44 ± 73,85	16,86 ± 43,98	<LD
	FD (ng L ⁻¹)	<LD	279,10 ± 7,58	<LD
	Pmps (%)	98,49	68,85	16,67
ET	MPS (ng mg ⁻¹)	0,75 ± 4,17	3,78 ± 0,94	<LD
	FD (ng L ⁻¹)	179,63 ± 8,03	<LD	<LD
	Pmps (%)	3,68	48,45	16,67
SJ1	MPS (ng mg ⁻¹)	40,02 ± 55,8	0,77 ± 10,25	1,72 ± 29,35
	FD (ng L ⁻¹)	5279 ± 26,84	164,02 ± 15,32	295,92 ± 5799
	Pmps (%)	28,74	20,02	23,64
SJ2	MPS (ng mg ⁻¹)	11,50 ± 3,36	292,81 ± 148,62	10,01 ± 15,32
	FD (ng L ⁻¹)	4.221,46 ± 72,12	708,52 ± 4,37	181,65 ± 45,07
	Pmps (%)	2,24	77,64	31,63

Legenda: LD: limite de detecção; E2: 17β-estradiol; BPA: bisfenol A; CAF: cafeína; MPS: material particulado em suspensão; FD: fase dissolvida; Pmps: porcentagem de material particulado em suspensão; AS1: Rio dos Sinos montante; AS2: Rio dos Sinos jusante; AP: água potável; EB: esgoto bruto; ET: esgoto tratado; SJ1: Arroio São João montante; SJ2: Arroio São João jusante.

Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 22 – Concentrações dos compostos detectados no material particulado em suspensão (MPS) e na fase dissolvida (FD), e porcentagem da distribuição dos compostos para a fase particulada para a 6ª campanha

(continua)

6ª Campanha – 22 de setembro de 2020				
Ponto de amostragem	Variável	E2	BPA	CAF
AS1	MPS (ng mg ⁻¹)	<LD	267,96 ± 98,72	<LD
	FD (ng L ⁻¹)	<LD	3.294,63 ± 227,91	220,70 ± 1,85
	Pmps (%)	16,67	49,39	3,05
AS2	MPS (ng mg ⁻¹)	<LD	0,48 ± 11,10	<LD
	FD (ng L ⁻¹)	<LD	260,68 ± 33,38	512,41 ± 14,27
	Pmps (%)	16,67	1,97	1,34
AP	MPS (ng mg ⁻¹)	217,25 ± 6,09	620,00 ± 13,38	5,79 ± 1,55
	FD (ng L ⁻¹)	112,29 ± 7,36	157,93 ± 7,20	<LD
	Pmps (%)	75,58	86,27	21,31

(conclusão)

Ponto de amostragem	Variável	E2	BPA	CAF
EB	MPS (ng mg ⁻¹)	10,86 ± 49,70	38,10 ± 9,77	<LD
	FD (ng L ⁻¹)	<LD	1.412,46 ± 47,33	125,81 ± 3,60
	Pmps (%)	75,93	21,24	10,13
ET	MPS (ng mg ⁻¹)	<LD	18,35 ± 1,89	<LD
	FD (ng L ⁻¹)	<LD	991,23 ± 40,39	<LD
	Pmps (%)	16,67	12,33	16,67
SJ1	MPS (ng mg ⁻¹)	13,08 ± 7,46	1,69 ± 0,72	4,52 ± 1,11
	FD (ng L ⁻¹)	157,15 ± 5,66	178,23 ± 3,42	464,99 ± 27,0
	Pmps (%)	24,02	3,48	3,56
SJ2	MPS (ng mg ⁻¹)	<LD	404,50 ± 113,70	<LD
	FD (ng L ⁻¹)	20,22 ± 2,57	6.295,95 ± 329,5	118,82 ± 14,36
	Pmps (%)	16,33	37,65	5,53

Legenda: LD: limite de detecção; E2: 17β-estradiol; BPA: bisfenol A; CAF: cafeína; MPS: material particulado em suspensão; FD: fase dissolvida; Pmps: porcentagem de material particulado em suspensão; AS1: Rio dos Sinos montante; AS2: Rio dos Sinos jusante; AP: água potável; EB: esgoto bruto; ET: esgoto tratado; SJ1: Arroio São João montante; SJ2: Arroio São João jusante.

Fonte: Elaborada pela autora.

Dentre os três compostos investigados de sorção no MPS, apenas o BPA foi quantificado em todos os pontos amostrais, nas duas campanhas analisadas. Nas amostras de MPS, as concentrações variaram entre <LD a 408,39 ng mg⁻¹ (E2), 0,48 a 620,00 ng mg⁻¹ (BPA) e <LD a 64,63 ng mg⁻¹ (CAF), considerando todos os pontos amostrais.

Embora as concentrações dos compostos detectados no MPS sejam relativamente altas, a análise do MPS ajuda a evitar a subnotificação. (BAKER; KASPRZYK-HORDERN, 2013). Salienta-se que o método de extração assistida por ultrassom, utilizado durante o preparo das amostras contendo o MPS, foi adaptado de Gatidou *et al.* (2007). No estudo supracitado, os autores realizaram a validação do método de extração e concluíram que os resultados apresentaram boa repetibilidade e boas recuperações, levando em consideração a complexidade dessa matriz e as pequenas quantidades extraídas, cerca de 20 mg. Neste estudo, não se realizou a validação do método de extração assistida por ultrassom de acordo com os da ANVISA (2017) e INMETRO (2020). Mas os resultados aqui obtidos podem ser considerados aceitáveis, pois o método cromatográfico e de SPE foram

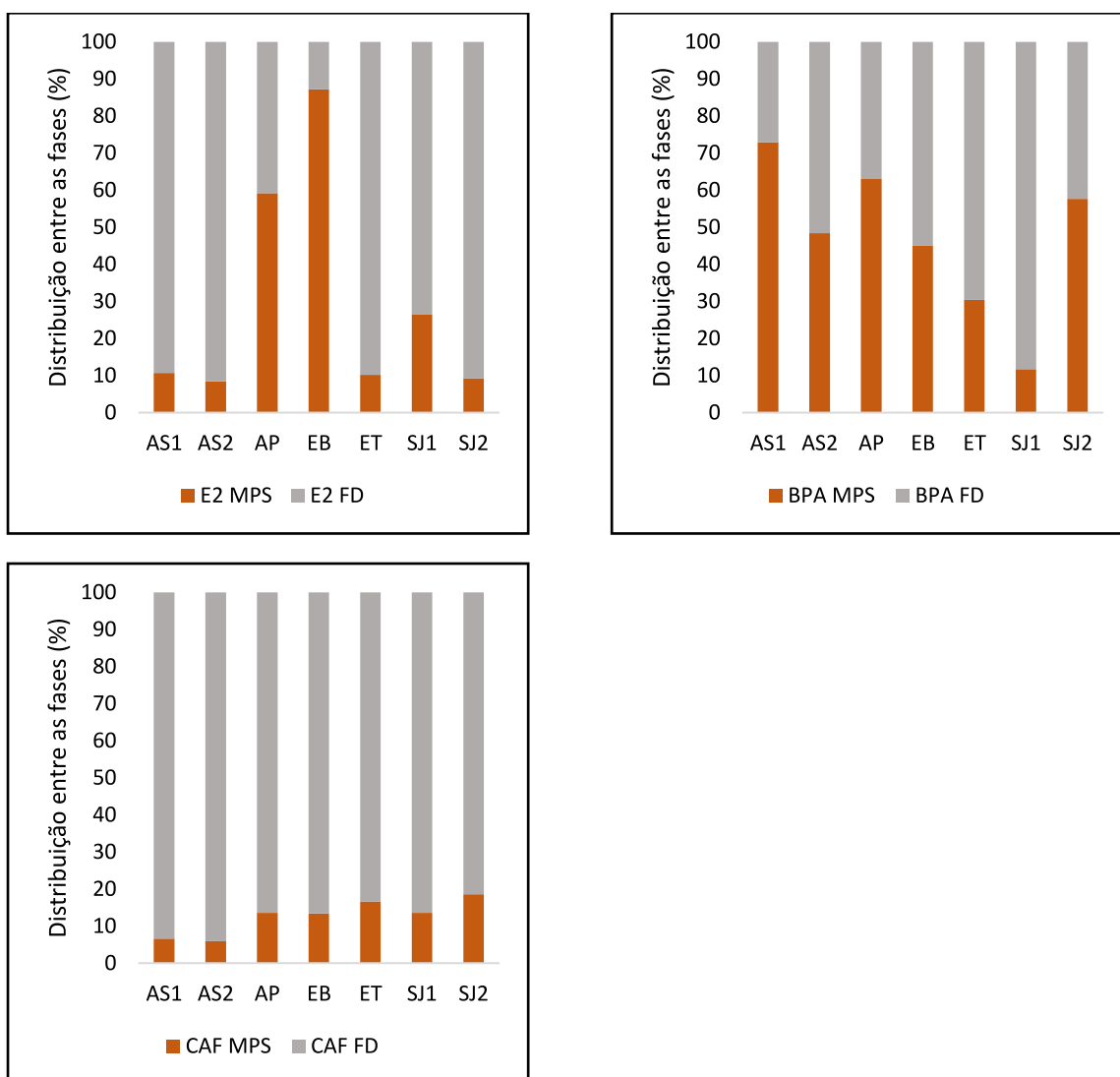
considerados satisfatório, e o método de UAE foi escolhido com base em seus resultados.

De Sousa *et al.* (2018) analisaram o MPS de amostras aquosas do Rio Jundiaí, em São Paulo. A CAF foi detectada em concentração máxima de 1.315 ng g⁻¹ em massa seca e com uma frequência de detecção de 100%. Gatidou *et al.* (2007) desenvolveram um método analítico para a determinação simultânea de seis CE, incluindo o BPA, em esgoto bruto e tratado (fases dissolvida e particulada) e no lodo gerado por diferentes ETE localizadas na Ilha de Lesbos, na Grécia. A concentração média de BPA no MPS foi de 3.750 ng g⁻¹ no esgoto bruto e 10.400 ng g⁻¹ no esgoto tratado. Em três rios de Londres, na Inglaterra, Gatidou *et al.* (2007) quantificaram os níveis de 13 CE na água e sua partição em MPS. Na fase dissolvida, o BPA foi detectado em 100% das amostras, em concentração média de 159 ng L⁻¹, já no MPS, não foi detectado em nenhuma das 16 amostras analisadas.

Em geral, há poucos estudos relacionados a investigação de CE em amostras de MPS, quando comparados à determinação em amostras aquosas (GEWURTZ *et al.*, 2021; HERNÁNDEZ-TENORIO *et al.*, 2021; MONTAGNER *t al.*, 2019; SAXENA *et al.*, 2021), sedimento (DE SOUSA *et al.*, 2018) e lodo (BITTENCOURT *et al.*, 2016; BUENO; BOTELLA; RICO, 2018).

Para todos os pontos amostrais, a Figura 13 apresenta os valores médios de partição entre as fases dissolvida e particulada para E2, BPA e CAF.

Figura 13 – Porcentagem da média de distribuição de E2, BPA e CAF entre as fases dissolvida (FD) e particulada (MPS) nos pontos amostrais para a 1ª e 6ª campanha



Legenda: E2: 17 β -estradiol; BPA: bisfenol A; CAF: cafeína; MPS: material particulado em suspensão; FD: fase dissolvida; AS1: Rio dos Sinos montante; AS2: Rio dos Sinos montante; AP: água potável; EB: esgoto bruto; ET: esgoto tratado; SJ1: Arroio São João montante; SJ2: Arroio São João jusante;

Fonte: Elaborada pela autora.

Considerando a distribuição dos contaminantes entre a FD e o MPS, apresentados na Figura 13, observa-se que a porcentagem dos compostos adsorvidos no MPS foi bastante variável ao longo das campanhas e dos pontos amostrais avaliados. No entanto, percebe-se a partição da CAF na FD é muito maior quando comparado ao MPS. Ao contrário do BPA, que possuem maior predominância na fase particulada.

A baixa quantificação da CAF no MPS pode estar relacionado ao fato da CAF ser um composto com baixa massa molar ($194,19 \text{ g mol}^{-1}$), baixo valor de LogK_{ow} ($-0,07$), sendo considerado um composto hidrofílico, ou seja, possui alta solubilidade em água (21.600 mg L^{-1}). (ÁLVAREZ-TORRELLAS *et al.*, 2017; FROEHNER *et al.*, 2011). Devido a essas propriedades, a CAF apresenta uma elevada afinidade com a água, desta forma, não se espera que ela fique sorvida no MPS em grandes quantidades.

O E2 foi o composto que teve a maior porcentagem partição de MPS em comparação com a fase dissolvida (cerca de 87%), no ponto de esgoto bruto. Nos demais pontos amostrais, a partição foi variada. Conforme o Quadro 1, apresentado na fundamental teórica desse estudo, o E2 possui um valor de LogK_{ow} de 3,94. Substâncias com LogK_{ow} entre 3 e 4 são classificadas como lipofílicas, pois podem ser atraídas a partículas sólidas. Por ser um composto hidrofóbico, possui baixa solubilidade em água (13 mg L^{-1}). Além disso, o E2 apresenta um coeficiente de distribuição sólido-líquido, K_d de 2,8, o qual indica alta tendência de sorção. Todas essas características favorecem o depósito de E2 em sólidos em suspensão, lodos e sedimentos. Circunstância verificada nesse estudo, onde a porcentagem de E2 no MPS variou de 8 a 87%.

No estudo de De Sousa *et al.* (2018), a porcentagem de MPS mais alta comparada com a fase dissolvida, foi para o composto triclosan (75-100%). A CAF apresentou uma porcentagem de MPS de 6,8%. A partição de CE nas frações dissolvida e particulada foi analisada para amostras do Estuário de Humen, na China. O hormônio sintético 17α -etinilestradiol teve partição de 1,8% e o BPA cerca de 2,0% para a fração de MPS. (YANG *et al.*, 2016).

O BPA possui características intermediárias quando comparado com o E2 e CAF. Conforme as propriedades físico-químicas descritas no Quadro 1, o BPA possui solubilidade em água moderadamente elevada (120 mg L^{-1}), mas possui um log K_{ow} igual a 3,32 e K_d de 2,2; permitindo que essa substância tenha tendência de ser adsorvida. Desta forma, por possuir uma sorção lipofílica moderada, o BPA pode estar presente tanto na fração dissolvida, quanto na particulada. O que foi verificado nesse estudo, onde cerca de 50% do BPA estava presente no MPS, para os pontos analisados.

Devido a diferentes condições hidrológicas, contaminantes com valores de K_{ow} semelhantes (como exemplo o E2 e BPA), podem ter comportamentos diferentes

na partição para a fase sólida. (DE SOUSA *et al.*, 2018). Já Kramer *et al.* (2018) relatam que há uma entre $\text{Log } K_{ow}$ e $\text{Log } K_d$. Compostos com altos valores desses coeficientes, apresentam menor persistência em efluentes, pois provavelmente se encontram nos sólidos suspensos ou no lodo.

Ohoro *et al.* (2019) mencionam que os sedimentos de rios e lagos são considerados os sumidouros dos CE nos recursos hídricos, por meio do processo de sorção. E que esses contaminantes sorvidos podem, eventualmente, ser liberados de volta a fase dissolvida, após acúmulos no sedimento. Esse episódio pode ocorrer no MPS.

Baker *et al.* (2012) realizaram análise e monitoramento nos efluentes de uma ETE municipal que atende uma das maiores cidades da República Tcheca, incluindo a fase dissolvida e o MPS, para determinar a concentração de drogas de abuso e seus metabólicos no esgoto sanitário. Os autores declararam que o monitoramento de MPS é crucial, pois, dependendo das propriedades físico-químicas das substâncias alvo, elas podem se adsorver nas partículas. Portanto, a análise somente da amostra aquosa pode gerar em subnotificação da concentração dos analitos de interesse.

De Sousa *et al.* (2018) ressalta a importância de se analisar essa matriz, para se entender os processos físico-químicos que governam a partição desses contaminantes nos ecossistemas aquáticos, visando compreender o destino completo dos CE no ambiente.

Destaca-se que mesmo analisando o MPS de somente duas campanhas amostrais, esses resultados são de grande importância, pois indicam que a fase particulada de amostras aquosas, pode ser vista como uma matriz com potencial de sorção desses contaminantes. Além disso, esses sólidos podem ser uma forma importante de bioconcentração dessas substâncias pelos organismos aquáticos, por meio da ingestão desses sólidos. (ADEMOLLO *et al.*, 2012).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Referente a etapa de otimização do método analítico para a determinação dos contaminantes emergentes por LC-MS, foi possível promover uma separação cromatográfica satisfatória para os três compostos investigados. O método proposto foi considerado seletivo e apresentou boa linearidade e repetibilidade para todos os compostos, mesmo apresentando alguns efeitos de matriz. Os limites de detecção e quantificação obtidos estão coerentes com a literatura, para o equipamento utilizado. De forma geral, o método apresentou-se rápido, sensível e reproduzível.

A avaliação de contaminantes emergentes no Rio dos Sinos, permitiu a identificação de concentrações na faixa de <LD a 6.127,99 ng L⁻¹, <LD a 3.294,63 ng L⁻¹ e <LD a 1.221,95 ng L⁻¹, para E2, BPA e CAF, respectivamente. Com isso é possível concluir que estas taxas são elevadas, podendo representar um impacto ambiental negativo nesse corpo hídrico. Adicionalmente, é importante mencionar que o Rio dos Sinos é utilizado como fonte de captação de água pela estação municipal de tratamento de água de São Leopoldo, o que torna esses resultados um alerta para a necessidade de um monitoramento contínuo dessas substâncias, visando a proteção da vida aquática e da saúde humana. Buscando quantificar essa potencial ameaça, a avaliação de risco ambiental, com base no quociente de risco, mostrou a necessidade de mais pesquisas e atenção as águas superficiais estudadas por esta pesquisa, já que para o E2 e BPA foi indicado um alto risco ecotoxicológico.

Esta situação é agravada, já que a investigação destes compostos em água potável mostrou presença de CE em concentrações variando entre <LD a 437,50 ng L⁻¹ para E2, <LD a 2.573,34 ng L⁻¹ para BPA e <LD a 832,30 ng L⁻¹ para CAF. Estes resultados indicam a necessidade de novos processos de tratamento que promovam a remoção destes compostos.

Em relação a ETE do campus UNISINOS São Leopoldo, encontrou-se presença de E2, BPA nas faixas entre <LD a 179,63ng L⁻¹, <LD a 991,23 ng L⁻¹, respectivamente, no esgoto tratado. Em todas as campanhas a CAF ficou abaixo do limite de detecção. O estudo concluiu que o processo primário seguido pelo reator UASB não são eficientes para remoção de E2 e BPA, mas reduz significativamente as concentrações de CAF. Isso sugere que há uma necessidade de um tratamento terciário para aumentar a eficiência da ETE em termos de remoção de E2 e BPA.

Com relação as correlações entre variáveis e a presença de CE, pode-se concluir que:

- a influência da temperatura na concentração dos compostos foi evidenciada nas amostras do Rio dos Sinos e no arroio São João. Não se observou efeitos significativos para a precipitação;
- a partir dos resultados dos parâmetros monitorados trimestralmente pela ETE UNISINOS no esgoto bruto, foi observado forte correlação ($p > 0,5$) entre o E2 e precipitação, temperatura máxima e mínima, boro, cobre e DBO. O BPA também mostrou forte correlação ($p > 0,5$) com a temperatura mínima, alumínio, bário, cianeto, fenol, ferro, fósforo nitrogênio amoniacal e kjeldahl. A CAF apresentou somente uma correlação moderada com a DBO.

E, considerando a distribuição dos compostos entre as fases dissolvida e particulada, o BPA foi o composto que apresentou maior predominância no MPS (entre 11% e 73%), seguido pelo E2 (entre 8% e 87%), revelando a capacidade de sorção destes compostos para o MPS. Já a CAF possui maior porcentagem na fase dissolvida da água (81% a 94%), já que possui baixo valor de K_{ow} e alta solubilidade em água. Esses resultados ressaltam a importância de uma análise integrada entre as fases, visando obter uma maior precisão na concentração dos contaminantes no meio ambiente.

Associando todos os resultados obtidos nesse estudo, percebe-se um ciclo contínuo de contaminação, corpo humano (excreção) – ETE – água superficial – água potável – corpo humano. Mais estudos ainda são necessários para entender melhor o impacto desses contaminantes nas matrizes estudadas, bem como para confirmar as correlações realizadas. Contudo, ressalta-se que os resultados obtidos por esta dissertação, são um alerta sobre a presença contínua desses contaminantes em diversas matrizes e podem servir como base para uma futura priorização de substâncias que devem ser monitoradas e, ou, regulamentadas em termos de emissão.

REFERÊNCIA

- ACEÑA, J. *et al.* Advances in liquid chromatography - High-resolution mass spectrometry for quantitative and qualitative environmental analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 407, n. 21, p. 6289–6299, 2015. Disponível em: DOI:10.1007/s00216-015-8852-6
- ADEEL, M. *et al.* Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. **Environment International**, [s. l.], v. 99, p. 107–119, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.010>
- ADEMOLLO, N. *et al.* The analytical problem of measuring total concentrations of organic pollutants in whole water. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 36, p. 71–81, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2012.01.008>.
- AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS (ANA). **ODS 6 no Brasil: Visão da ANA sobre os indicadores**. Brasília, DF. 2019. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/acesso-a-informacao/institucional/publicacoes/ods6/ods6.pdf>
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução - RDC nº 17, de 17 de março de 2008**. Brasília, DF: ANVISA, 2008. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/resolucao-rdc-no-17-de-17-de-marco-de-2008.pdf/view>
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução - RDC nº 41, de 16 de Setembro de 2011**. Dispõe sobre a proibição de uso de bisfenol A em mamadeiras destinadas a alimentação de lactentes e dá outras providências. Brasília, DF: ANVISA, 2011. Disponível em: http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2011/res0041_16_09_2011.html
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC N. 166, de 25 de Julho de 2017**. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Brasília, DF: ANVISA, 2017. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401
- AHMAD, M.; ESKICIOGLU, C. Fate of sterols, polycyclic aromatic hydrocarbons, pharmaceuticals, ammonia and solids in single-stage anaerobic and sequential anaerobic/aerobic/anoxic sludge digestion. **Waste Management**, [s. l.], v. 93, p. 72–82, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.05.018>
- ALSHUWAIKHAT, M.; ABUBAKAR, I. An integrated approach to achieving campus sustainability: assessment of the current campus environmental management practices. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 16, n. 16, p. 1777–1785, 2008. Disponível em: [doi:10.1016/j.jclepro.2007.12.002](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2007.12.002).
- ÁLVAREZ-TORRELLAS, S. *et al.* Influence of the natural organic matter in the removal of caffeine from water by fixed-bed column adsorption. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 833–840,

2017. Disponível em: <DOI 10.1007/s13762-016-1189-7>.

ANDALURI, G.; SURI, R. P. S.; KUMAR, K. Occurrence of estrogen hormones in biosolids, animal manure and mushroom compost. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 184, n. 2, p. 1197–1205, 2012. Disponível em: DOI:10.1007/s10661-011-2032-8.

ANGKAEW, A. *et al.* UV-activated persulfate oxidation of 17 β -estradiol: Implications for discharge water remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 102858, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102858>

APPA, R. *et al.* Simultaneous quantitative monitoring of four indicator contaminants of emerging concern (CEC) in different water sources of Central India using SPE/LC-(ESI)MS-MS. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 190, n. 8, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10661-018-6867-0>>.

AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. de L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013. Disponível em: DOI: 10.1590/s1413-41522013000300002.

ARSAND, J. B. *et al.* Wide-Scope Determination of Pharmaceuticals and Pesticides in Water Samples: Qualitative and Confirmatory Screening Method Using LC-qTOF-MS. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 229, n. 12, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-018-4036-2>

ASHFAQ, M. *et al.* Occurrence and fate of bisphenol A transformation products, bisphenol A monomethyl ether and bisphenol A dimethyl ether, in wastewater treatment plants and surface water. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 357, p. 401–407, Dez. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.022>

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Appendix D: guidelines for collaborative study procedures to validate characteristics of a method of analysis**. 2002. Disponível em: https://members.aoac.org/AOAC_Docs/StandardsDevelopment/Collaborative_Study_Validation_Guidelines.pdf

BAI, X. *et al.* Occurrence, distribution, and seasonality of emerging contaminants in urban watersheds. **Chemosphere**, [s. l.], v. 200, p. 133–142, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.106>

BAKER, D. R. *et al.* Drugs of abuse in wastewater and suspended particulate matter—further developments in sewage epidemiology. **Environment International**, [s. l.], 48: 28, 2012. Disponível em: DOI: 10.1016/j.envint.2012.06.014

BAKER, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. Spatial and temporal occurrence of pharmaceuticals and illicit drugs in the aqueous environment and during wastewater treatment: New developments. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 454–455, p. 442–456, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.043>>.

- BARBOSA, M. O. *et al.* Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. **Water Research**, [s. l.], v. 94, p. 257–279, 2016. Disponível em: doi: 10.1016/j.watres.2016.02.047
- BARCELÓ, D.; PETROVIC, M. Challenges and achievements of LC-MS in environmental analysis: 25 years on. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 26, n. 1, p. 2–11, 2007. Disponível em: DOI: 10.1016/j.trac.2006.11.006
- BARREIROS, L. *et al.* Analysis of 17- β -estradiol and 17- α -ethinylestradiol in biological and environmental matrices - A review. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 126, p. 243–262, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2015.12.003>
- BARRIOS-ESTRADA, C. *et al.* Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – A review. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 612, p. 1516–1531, 2018. Disponível em: DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.013
- BEDOYA-RÍOS, D. F. *et al.* Study of the occurrence and ecosystem danger of selected endocrine disruptors in the urban water cycle of the city of Bogotá, Colombia. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, [s. l.], v. 53, n. 4, p. 317–325, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1401372>
- BEN, W. *et al.* Occurrence, removal and risk of organic micropollutants in wastewater treatment plants across China: Comparison of wastewater treatment processes. **Water Research**, [s. l.], v. 130, p. 38–46, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.057>
- BENOTTI, M. J.; BROWNAWELL, B. J. Distributions of pharmaceuticals in an urban estuary during both dry- and wet-weather conditions. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 41, n. 16, p. 5795–5802, 2007. Disponível em: DOI:10.1021/es0629965
- BERGÉ, A.; VULLIET, E. Development of a method for the analysis of hormones and pharmaceuticals in earthworms by quick, easy, cheap, effective, rugged and safe (QuEChERS) extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 407, n. 26, p. 7995–8008, 2015. Disponível em: <10.1007/s00216-015-8972-z>.
- BETANCOURT, A. M. *et al.* In utero exposure to bisphenol a shifts the window of susceptibility for mammary carcinogenesis in the rat. **Environmental Health Perspectives**, [s. l.], v. 119, n. 2, p. 1614–1619, 2011. Disponível em: DOI:10.1289/ehp.1002148
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: Efeitos e consequências. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007. Disponível em: DOI: 10.1590/S0100-40422003000400015
- BILA, D.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova** v. 26, n. 4, p. 523–530, 2003. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000400015&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>.

BITTENCOURT, S. *et al.* Sorção de poluentes orgânicos emergentes em lodo de esgoto. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 43–53, 2016. Disponível em: DOI: 10.1590/S1413-41520201600100119334

BRAND, W. *et al.* Trigger values for investigation of hormonal activity in drinking water and its sources using CALUX bioassays. **Environment International**, [s. l.], v. 55, p. 109–118, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2013.02.003>>.

BRAUN, J. M. *et al.* Prenatal bisphenol A exposure and early childhood behavior. **Environmental Health Perspectives**, [s. l.], v. 117, n. 12, p. 1945–1952, 2009. Disponível em: DOI: 10.1289/ehp.0900979

BUENO, M.; BOTELLA, N.; RICO, D. P. Mechanisms involved in the removal of emerging contaminants by a combined UASB-MBR system. **WIT Transactions on the Built Environment**, [s. l.], v. 179, p. 293–302, 2018. Disponível em: <[doi:10.2495/UG180271](http://dx.doi.org/10.2495/UG180271)>.

CALAFAT, A. M. *et al.* Exposure of the U.S. population to Bisphenol A and 4-tertiary-octylphenol: 2003–2004. **Environmental Health Perspectives**, [s. l.], v. 116, n. 1, p. 39–44, 2008. Disponível em: DOI: 10.1289/ehp.10753

CALDAS, S. S. *et al.* Occurrence of pesticides and PPCPs in surface and drinking water in southern Brazil: Data on 4-year monitoring. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 71–80, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180154>

CALDAS, S. S. *et al.* Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Química Nova**, [s. l.], v. 34, n. 9, p. 1604–1617, 2011. Disponível em: DOI: 10.1590/S0100-40422011000900021

CALDWELL, D. J. *et al.* Predicted-no-effect concentrations for the steroid estrogens estrone, 17 β -estradiol, estriol, and 17 α -ethinylestradiol. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [s. l.], v. 31, n. 6, p. 1396–1406, 2012. Disponível em: DOI: 10.1002/etc.1825

CAMPANHA, M. B. *et al.* A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 22, n. 10, p. 7936–7947, 2015. Disponível em: DOI 10.1007/s11356-014-3929-x

CAMPOS, J. M.; QUEIROZ, S. C. N.; ROSTON, D. M. Removal of the endocrine disruptors ethinyl estradiol, bisphenol A, and levonorgestrel by subsurface constructed wetlands. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 693, p. 133514, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.320>

CAN, Z. S. *et al.* Evaluation of different wastewater treatment techniques in three WWTPs in Istanbul for the removal of selected EDCs in liquid phase. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 186, n. 1, p. 525–539, 2014. Disponível em: DOI 10.1007/s10661-013-3397-7

CANTWELL, M. Chapter 10: Emerging Contaminants. **State of Narragansett Bay and Its Watershed**. Technical Report. Providence, RI. p. 192–210.

CASTIGLIONI, S. *et al.* Mass balance of emerging contaminants in the water cycle of a highly urbanized and industrialized area of Italy. **Water Research**, [s. l.], v. 131, p. 287–298, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.047>

CCANCCAPA-CARTAGENA, A. *et al.* Suspect, non-target and target screening of emerging pollutants using data independent acquisition: Assessment of a Mediterranean River basin. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 687, p. 355–368, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.057>

ČESEN, M. *et al.* The occurrence of contaminants of emerging concern in Slovenian and Croatian wastewaters and receiving Sava river. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 650, p. 2446–2453, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.238>

CHANG, H. S. *et al.* The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 172, n. 1, p. 1–12, 2009. Disponível em: DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.06.135

CHOU, K.; HENDERSON, J. **Endocrine system**. Encyclopedia of Toxicology (Third Edition). Elsevier, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00377-8>

COMITE SINOS. **Caracterização da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos**. São Leopoldo. 2017. Disponível em: <http://www.comitesinos.com.br/bacia-hidrografica-do-rio-dos-sinos>.

COMMISSION IMPLEMENTING DECISION (EU) **2018/840**, 2018. Establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council and repealing. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018D0840&rid=7>

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES (EU). **Community Strategy for Endocrine Disrupters: a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife**. 1999.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (CONSEMA) - **Resolução CONSEMA nº 355/2017**. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre: CONSEMA, 2017.

COUTO, C. F. Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants—A review. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 32, p. 100927, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100927>

COTRIM, G. *et al.* Endocrine disruptors: strategies for determination and occurrence in marine environments. **Journal of Integrated Coastal Zone Management**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 299–326, 2016. Disponível em: DOI:10.5894/rgci669

DA SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicação de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, [s. l.], v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011.

DARBRE, P. D. The history of endocrine-disrupting chemicals. **Current Opinion in Endocrine and Metabolic Research**, [s. l.], v. 7, p. 26–33, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coemr.2019.06.007>

DE SOUSA, D. N. R. *et al.* Spatio-temporal evaluation of emerging contaminants and their partitioning along a Brazilian watershed. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 25, n. 5, p. 4607–4620, 2018. Disponível em: <10.1007/s11356-017-0767-7>.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, [s. l.], v. 214, n. 6, p. 442–448, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>

DEICH, C. *et al.* Patterns of estrogenic activity in the Baltic Sea. **Chemosphere**, [s. l.], v. 240, p. 124870, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124870>

DELLI COMPAGNI, R. *et al.* Risk assessment of contaminants of emerging concern in the context of wastewater reuse for irrigation: An integrated modelling approach. **Chemosphere**, [s. l.], v. 242, p. 125185, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125185>

DIMPE, K. M.; NOMNGONGO, P. N. Current sample preparation methodologies for analysis of emerging pollutants in different environmental matrices. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 82, p. 199–207, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2016.05.023>

EU COUNCIL. **Safe and clean drinking water: council approves provisional deal which updates quality standards.** 2020. Disponível em: <https://www.consilium.europa.eu/en/press/press-releases/2020/02/05/safe-and-clean-drinking-water-council-approves-provisional-deal-which-updates-quality-standards/>

FATTA, D. *et al.* Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. **Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 26, n. 6, p. 515–533, 2007. Disponível em: DOI:10.1016/j.trac.2007.02.001

FIGUEIREDO, Natália Guimarães de. **Avaliação da remoção de interferentes endócrinos, ativos farmacêuticos e cafeína em água para abastecimento público do estado de São Paulo.** 2014. Tese (Doutorado em Toxicologia e Análises Toxicológicas) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Programa de Pós-Graduação em Toxicologia e Análises Toxicológicas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

FILHO, R. W. R.; ARAÚJO, J. C.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: Contaminantes bioativos. **Química Nova**, [s. l.], São Carlos - São Paulo, v. 29, n. 4, p. 817–822, 2006.

FILIPPE, T. C. *et al.* Contaminantes Emergentes No Rio Barigui – Curitiba (PR) Emerging Contaminants in the Barigui River - Curitiba (Pr). **10º simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**, [s. l.], 2016.

FOCAZIO, M. J. *et al.* A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States - II) Untreated drinking water sources. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 402, n. 2–3, p. 201–216 , 2008. Disponível em: <doi:10.1016/j.scitotenv.2008.02.021>.

FOLMAR, L. C. *et al.* Comparative estrogenicity of estradiol, ethynyl estradiol and diethylstilbestrol in an in vivo, male sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*), vitellogenin bioassay. **Aquatic Toxicology**, [s. l.], v. 49, n. 1–2, p. 77–88, 2000. Disponível em: DOI: 10.1016/S0166-445X(99)00076-4

FROEHLER, S. *et al.* Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 216, n. 1–4, p. 463–471, 2011. Disponível em: DOI 10.1007/s11270-010-0545-3

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER (FEPAM). **Qualidade das águas da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos**. [2019?]. Disponível em: http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/qualidade_sinos/sinos.asp

GAFFNEY, V. de J. *et al.* Análise de fármacos em águas por SPE-UPLC-ESI-MS/MS. **Química Nova**, [s. l.], v. 37, n. 1, p. 138–149, 2014. Disponível em: DOI: 10.1590/S0100-40422014000100023

GAFFNEY, V. *et al.* Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment. **Water Research** v. 72, p. 199–208 , 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.027> 0043-1354/©>.

GATIDOU, G. *et al.* Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1138, n. 1–2, p. 32–41, 2007. Disponível em: DOI: 10.1016/j.chroma.2006.10.037

GAVRILESCU, M. *et al.* Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, [s. l.], 2014. Disponível em: DOI: 10.1016/j.nbt.2014.01.001

GEWURTZ, S. B. *et al.* Bisphenol A in the Canadian environment: A multimedia analysis. **Science of the Total Environment** v. 755, p. 142472 , 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142472>>.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 695–706, 2007. Disponível em: DOI: 10.1590/S0100-40422007000300032

GOGOI, A. *et al.* Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. **Groundwater for Sustainable Development**, [s. l.], v. 6, n. September 2017, p. 169–180, 2018. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>

GOMES, A. R. *et al.* Review of the ecotoxicological effects of emerging contaminants to soil biota. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, [s. l.], v. 52, n. 10, p. 992–1007, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10934529.2017.1328946>

GOMES, S. H. R. *et al.* Seasonal modeling of water quality in sinos river/RS using the QUAL-UFMG model. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 23, n. 2, p. 275–285, 2018. Disponível em: <doi: 10.1590/S1413-41522018169332>.

GORGA, M. *et al.* Occurrence and spatial distribution of EDCs and related compounds in waters and sediments of Iberian rivers. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 503–504, p. 69–86, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.037>

GOUNDEN, V. *et al.* Determination of bisphenol A and bisphenol A glucuronide in maternal and child pairs in a South African cohort. **Clinica Chimica Acta**, [s. l.], v. 493, n. July, p. S727, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2019.07.008>

HERNÁNDEZ-TENORIO, R. *et al.* Determination of pharmaceuticals discharged in wastewater from a public hospital using lc-ms/ms technique. **Journal of the Mexican Chemical Society**, [s. l.], v. 65, n. 1, p. 94–108, 2021. Disponível em: <doi: <http://dx.doi.org/10.29356/jmcs.v65i1.1439%0AAbstract.>>

HUANG, S. *et al.* Bisphenol A and bisphenol S exposures during pregnancy and gestational age – A longitudinal study in China. **Chemosphere**, [s. l.], v. 237, p. 124426, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124426>

IDE, A. *et al.* Utilização da Cafeína como Indicador de Contaminação por Esgotos Domésticos na Bacia do Alto Iguaçu. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [s. l.], v. 18, n. 2, p. 201–211, 2013. Disponível em: DOI: 10.21168/rbrh.v18n2.p201-211

IDE, A. H. *et al.* Occurrence of Pharmaceutical Products, Female Sex Hormones and Caffeine in a Subtropical Region in Brazil. **Clean - Soil, Air, Water**, [s. l.], v. 45, n. 9, 2017. Disponível em: DOI: 10.1002/clen.201700334

IMAI, S.; KOYAMA, J.; FUJII, K. Effects of 17 β -estradiol on the reproduction of Java-medaka (*Oryzias javanicus*), a new test fish species. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 51, n. 8–12, p. 708–714, 2005. Disponível em: DOI: 10.1016/j.marpolbul.2005.02.018

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Cidades e Estados**. IBGE, 2019. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/rs/sao-leopoldo.html?>

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). **Orientação sobre validação de métodos analíticos. Documento de caráter orientativo DOQ-CGCRE-008**, 2020. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?torgani smo=calibensaio s

JACOB, R. S. *et al.* The environmental risks of pharmaceuticals beyond traditional toxic effects: chemical differences that can repel or entrap aquatic organisms. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 269, p. 115902-115912, 2020. Disponível em: [10.1016/j.envpol.2020.115902](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115902)

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

KHALID, N. K. *et al.* Screening and quantification of emerging contaminants in Periyar River, Kerala (India) by using high-resolution mass spectrometry (LC-Q-ToF-MS). **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 190, n. 6, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6745-9>

KHALIK, W. M. A. W. .; ABDULLAH, M. . Journal of Advanced Chemical Sciences Solid Phase Extraction Method for Caffeine Analysis in Water : A Mini Review. [s. l.], v. 3, n. 2, p. 485–489, 2017.

KRAMER, R. D. *et al.* The influence of solid-liquid coefficient in the fate of pharmaceuticals and personal care products in aerobic wastewater treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 25, n. 25, p. 25515–25525, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2609-7>

KUCH, H. M.; BALLSCHMITER, K. Determination of Compounds and Estrogens in Surface and Drinking Water by HRGC- (NCI) -MS in the Picogram per Liter Range. **Environ. Sci. Technol.** , [s. l.], v. 35, n. 1, p. 3201–3206 , 2001. Disponível em: <doi: 10.1021/es010034m>.

KUMAR, V. *et al.* Caffeine: a boon or bane. **Nutrition and Food Science**, [s. l.], v. 48, n. 1, p. 61–75, 2018. Disponível em: DOI 10.1108/NFS-05-2017-0100

LI, De-Kun. *et al.* Re: Urine bisphenol-A (BPA) level in relation to semen quality. **Journal of Urology**, [s. l.], v. 186, n. 4, p. 1415, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fertnstert.2010.09.026>

LI, Z. *et al.* Occurrence and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products and endocrine disrupting chemicals in reclaimed water and receiving groundwater in China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 119, p. 74–80, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.04.031>

LIANG, L. *et al.* Occurrence of bisphenol A in surface and drinking waters and its physicochemical removal technologies. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 16–38, 2014. Disponível em: DOI 10.1007/s11783-014-0697-2

LINTELMANN, J. *et al.* Endocrine disruptors in the environment: (IUPAC technical report). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 75, n. 5, p. 631–681, 2003.

LIU, L. *et al.* Development of a liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry based method for the targeted and suspect screening of contaminants in the pearl oyster *Pinctada imbricata radiata*. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 253, p. 841–849, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.047>

LIU, R.; ZHOU, J. L.; WILDING, A. Simultaneous determination of endocrine disrupting phenolic compounds and steroids in water by solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1022, n. 1–2, p. 179–189, 2004. Disponível em: DOI: 10.1016/j.chroma.2003.09.035

LOOS, R. *et al.* Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 387, n. 4, p. 1469–1478, 2007. Disponível em: DOI 10.1007/s00216-006-1036-7

LOPES, L. G. *et al.* Estrogênios em águas naturais e tratadas da região de jabolicabal - São Paulo. **Química Nova**, [s. l.], v. 33, n. 3, p. 639–643, 2010. Disponível em: DOI: 10.1590/S0100-40422010000300029

LUO, Y. *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 473–474, p. 619–641, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>

MACHADO, K. C. *et al.* A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 572, p. 138–146, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.210>

MARTÍNEZ-PIERNAS, A. B. *et al.* Validation and application of a multiresidue method based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry for evaluating the plant uptake of 74 microcontaminants in crops irrigated with treated municipal wastewater. **Journal of Chromatography A** v. 1534, p. 10–21, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.12.037>>.

MARTÍN-POZO, L. *et al.* Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A review. **Talanta**, [s. l.], v. 192, n. September 2018, p. 508–533, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.09.056>

MIZUKAWA, Alinne *et al.* Caffeine as a chemical tracer for contamination of urban rivers. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, [s. l.], v. 24, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/2318-0331.241920180184>>.

MONTAGNER, C. C. *et al.* Caffeine as an indicator of estrogenic activity in source water. **Environmental Sciences: Processes and Impacts**, [s. l.], v. 16, n. 8, p. 1866–1869, 2014. Disponível em: <doi: 10.1039/c4em00058g>.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 22, n. 8, p. 1452–1462, 2011. Disponível em: DOI:10.1590/S0103-50532011000800008

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, [s. l.], v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017. Disponível em:

<http://quimicanova.s bq.org.br/imagebank/pdf/RV20170146.pdf>

MONTAGNER, C. *et al.* Ten Years-Snapshot of the Occurrence of Emerging Contaminants in Drinking, Surface and Ground Waters and Wastewaters from São Paulo State, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 614–632, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180232>

MOURA, H. S. R. P. *et al.* Quantification of bisphenol A in urine samples from children studying in public schools from the Brazilian Capital. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 152, n. October 2019, p. 104347, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104347>

NAZARI, E.; SUJA, F. Effects of 17 β -estradiol (E2) on aqueous organisms and its treatment problem: A review. **Reviews on Environmental Health**, [s. l.], v. 31, n. 4, p. 465–491, 2016. Disponível em: DOI 10.1515/reveh-2016-0040

NG, B. *et al.* Understanding the occurrence and distribution of emerging pollutants and endocrine disruptors in sensitive coastal South Florida Ecosystems. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 757, p. 143720, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143720>>.

NILSEN, E. *et al.* Critical review: Grand challenges in assessing the adverse effects of contaminants of emerging concern on aquatic food webs. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [s. l.], v. 38, n. 1, p. 46–60, 2019. Disponível em: DOI:10.1002/etc.4290

NOHYNEK, G. J. *et al.* Endocrine disruption: Fact or urban legend? **Toxicology Letters**, [s. l.], v. 223, n. 3, p. 295–305, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.toxlet.2013.10.022>

OBERG, G.; LEOPOLD, A. On the role of review papers in the face of escalating publication rates - a case study of research on contaminants of emerging concern (CECs). **Environment International**, [s. l.], v. 131, n. Abr., p. 104960, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104960>

OHORO, C. R. *et al.* Distribution and chemical analysis of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environmental systems: A review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 16, n. 17, 2019. Disponível em: DOI: 0.3390/ijerph16173026

OLIVEIRA, S; C.; VON SPERLING, M. Performance evaluation of different wastewater treatment technologies operating in a developing country. **Journal of Water Sanitation and Hygiene for Development**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 37–56, 2011.

PANTER, G. H.; THOMPSON, R. S.; SUMPTER, J. P. Adverse reproductive effects in male fathead minnows (*Pimephales promelas*) exposed to environmentally relevant concentrations of the natural oestrogens, oestradiol and oestrone. **Aquatic Toxicology**, [s. l.], v. 42, n. 4, p. 243–253, 1998. Disponível em: DOI:10.1016/S0166-445X(98)00038-1

PASINI, Franciele Poles. **Avaliação da presença dos contaminantes emergentes Bisfenol A, cafeína e 17 β -estradiol em esgoto da ETE Unisinos campus São**

Leopoldo. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Curso de Engenharia Química, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), São Leopoldo, 2019.

PEÑA-GUZMÁN, C. *et al.* Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 237, n. December 2018, p. 408–423 , 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.100>>.

PÉREZ-LEMUS, N. *et al.* Analytical methodologies for the determination of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in sewage sludge: A critical review. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 1083, p. 19–40, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.06.044>

PESSOA, G. P. *et al.* Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 490, p. 288–295 , 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.008>>.

PETEFFI, G. P. *et al.* Ecotoxicological risk assessment due to the presence of bisphenol A and caffeine in surface waters in the Sinos River Basin - Rio Grande do Sul - Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, [s. l.], v. 79, n. 4, p. 712–721, 2019.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, [s. l.], v. 72, n. 0, p. 3–27, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.053>

PETROVIĆ, M. *et al.* Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: A review. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1067, n. 1–2, p. 1–14, 2005. Disponível em: DOI: 10.1016/j.chroma.2004.10.110

PIVETTA, G. G.; GASTALDINI, M. do C. C. Presence of emerging contaminants in urban water bodies in southern Brazil. **Journal of Water and Health**, [s. l.], v. 17, n. 2, p. 329–337, 2019. Disponível em: DOI: 10.2166/wh.2019.092

QUEIROZ, F. B. *et al.* Determination of endocrine disrupters and pharmaceuticals in sewage samples by tandem solid phase clean up/extraction and high performance liquid chromatography-negative and positive electrospray high-resolution mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 298–312, 2014. Disponível em: 10.5935/0103-5053.20130297

QUEIROZ, F. B. *et al.* Occurrence of pharmaceuticals and endocrine disruptors in raw sewage and their behavior in UASB reactors operated at different hydraulic retention times. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 66, n. 12, p. 2562–2569 , 2012.

RAVI, S.; CHOI, Y.; CHOE, J. K. Novel phenyl-phosphate-based porous organic polymers for removal of pharmaceutical contaminants in water. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 379, p. 122290, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122290>

REBULI, M. E.; PATISAUL, H. B. Assessment of sex specific endocrine disrupting effects in the prenatal and pre-pubertal rodent brain. **Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology**, [s. l.], v. 160, p. 148–159, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsbmb.2015.08.021>

REIS, E. O. *et al.* Occurrence, removal and seasonal variation of pharmaceuticals in Brazilian drinking water treatment plants. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 250, p. 773-781, 2019. Disponível em: [10.1016/j.envpol.2019.04.102](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.102)

RIBANI, M. *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, [s. l.], v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004. Disponível em: DOI: [10.1016/j.msec.2014.12.030](https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.030)

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. **Environmental Technology and Innovation**, [s. l.], v. 8, p. 40–56, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2017.04.002>

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; ALDA, M. J. L. De; BARCELÓ, D. Advantages and limitations of on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography-mass spectrometry technologies versus biosensors for monitoring of emerging contaminants in water. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1152, n. 1–2, p. 97–115, 2007. Disponível em: DOI: [10.1016/j.chroma.2007.01.046](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.01.046)

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; ALDA, M. J. L. De; BARCELÓ, D. Picogram per liter level determination of estrogens in natural waters and waterworks by a fully automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry method. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 76, n. 23, p. 6998–7006, 2005. Disponível em: DOI: [10.1021/ac049051v](https://doi.org/10.1021/ac049051v)

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. *et al.* Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 323, p. 361-380, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>

SÃO LEOPOLDO. Prefeitura Municipal. **Por que São Leopoldo?** São Leopoldo: Prefeitura Municipal, [2019?]. Disponível em: <http://www.saoleopoldo.rs.gov.br/?template=abreAnexos&arquivo=8937&nomeArquivo=POR QUE S%C3O LEOPOLDO &categoriaDownload=9>

SANTOS, A. V. *et al.* Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in water supply systems in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 1, p. 141011-141021, 2020. Disponível em: [10.1016/j.scitotenv.2020.141011](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141011)

SAXENA, P. *et al.* Profiling of emerging contaminants and antibiotic resistance in sewage treatment plants: An Indian perspective. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 408, n. November 2020, p. 124877, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124877>.

SCHMID, T. *et al.* Determination of vitellogenin kinetics in male fathead minnows (*Pimephales promelas*). **Toxicology Letters**, [s. l.], v. 131, n. 1–2, p. 65–74, 2002. Disponível em: DOI: [10.1016/S0378-4274\(02\)00043-7](https://doi.org/10.1016/S0378-4274(02)00043-7)

SCHMITT, Graziela Tais. **Avaliação da remoção de 17 β -estradiol em água por adsorção, biodegradação e biofiltração**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Ambiental) – Curso de Engenharia Ambiental, Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), São Leopoldo, 2018.

SCHUG, T. *et al.* Designing Endocrine Disruption Out of the Next Generation of Chemicals. **Green Chem**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 181–198, 2013. Disponível em: DOI: 10.1038/mp.2011.182.doi

SEKI, M. *et al.* Fish full life-cycle testing for 17 β -estradiol on medaka (*Oryzias latipes*). **Environmental Toxicology and Chemistry**, [s. l.], v. 24, n. 5, p. 1259–1266, 2005. Disponível em: DOI: 10.1897/04-379R.1

Serviço Municipal de Água e Esgotos (SEMAE). **Estrutura do tratamento**. Disponível em: <https://semae.rs.gov.br/?page_id=5175>

SHARMA, B. M. *et al.* 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. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 646, p. 1459–1467, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.235>

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS). **24º Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos - 2018**. Brasília – DF. 2019. Disponível em: http://www.snis.gov.br/downloads/diagnosticos/ae/2018/Diagnostico_AE2018.pdf

SODRÉ, F. F. *et al.* Seasonal and spatial distribution of caffeine, atrazine, atenolol and deet in surface and drinking waters from the Brazilian federal district. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 29, n. 9, p. 1854–1865, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180061>

SODRÉ, F. F.; CAVALCANTI, C. M. P. Method development for assessing carbamazepine, caffeine, and atrazine in water sources from the Brazilian Federal District using UPLC-QTOF/MS. **International Journal of Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 2018, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2018/4593793>

SODRÉ, F. F.; DUTRA, P. M.; SANTOS, V. P. Pharmaceuticals and personal care products as emerging micropollutants in Brazilian surface waters: A preliminary snapshot on environmental contamination and risks. **Ecletica Química**, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 22–34, 2018.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: A sewage-to-tap issue. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 206, n. 1–4, p. 57–67, 2010. Disponível em: DOI: 10.26850/1678-4618eqj.v43.1SI.2018.p22-34

SOLANO, M. L. *et al.* Potential endocrine disruptor activity of drinking water samples. **Endocrine Disruptors**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. e983384, 2015. Disponível em: DOI: 10.4161/23273747.2014.983384

STACKELBERG, P. E. *et al.* Efficiency of conventional drinking-water-treatment

processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 377, n. 2–3, p. 255–272, 2007. Disponível em: DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.01.095

STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 372, p. 17–36, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>

SUN, Q. *et al.* Seasonal and spatial variations of PPCP occurrence, removal and mass loading in three wastewater treatment plants located in different urbanization areas in Xiamen, China. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 208, p. 371–381, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.10.003>

SUN, S.-X. *et al.* Concentration-dependent effects of 17 β -estradiol and bisphenol A on lipid deposition, inflammation and antioxidant response in male zebrafish (*Danio rerio*). **Chemosphere**, [s. l.], v. 237, p. 124422, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124422>

TEIXEIRA, R. B. *et al.* Determinação de hormônios estrogênicos em esgoto bruto e efluente de uma estação descentralizada de tratamento por lodos ativados. **Revista Ambiente e Agua**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 445–458, 2017. Disponível em: <doi:10.4136/1980-993X>.

TEODOSIU, C. *et al.* Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 197, p. 1210–1221, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>

TERNES, T. A. *et al.* A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. **Water Research**, [s. l.], v. 38, n. 19, p. 4075–4084, 2004. Disponível em: DOI: 10.1016/j.watres.2004.07.015

TOGOLA, A.; BUDZINSKI, H. Analytical development for analysis of pharmaceuticals in water samples by SPE and GC-MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 388, n. 3, p. 627–635, 2007. Disponível em: DOI: 10.1007/s00216-007-1251-x

TORRES, N. H. *et al.* Detection of hormones in surface and drinking water in Brazil by LC-ESI-MS/MS and ecotoxicological assessment with *Daphnia magna*. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 187, n. 6, 2015. Disponível em: DOI 10.1007/s10661-015-4626-z

TRAN, N. H.; REINHARD, M.; GIN, K. Y. H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions—a review. **Water Research**, [s. l.], v. 133, p. 182–207, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>

TSE, L. A. *et al.* Bisphenol A and other environmental risk factors for prostate cancer in Hong Kong. **Environment International**, [s. l.], v. 107, p. 1–7, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2017.06.012>

UNITED NATIONS (UN). **The 2030 Agenda for Sustainable Development**. UN, Out. 2015. Disponível em:

http://www.un.org/en/development/desa/population/migration/generalassembly/docs/globalcompact/A_RES_70_1_E.pdf

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA).

Contaminant Candidate List 3 - CCL-3. [2019?] Disponível em:

<https://www.epa.gov/ccl/contaminant-candidate-list-3-ccl-3>.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis**. Washington, DC. USEPA, Fev. 1997. Disponível em:

<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/30004ZD3.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=1995+Thru+1999&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=&File=D%3A%5Czyfiles%5CIndex%20Data%5C95thru99%5Ctxt%5C00000006%5C30004ZD3.txt&User=ANONYMOUS&Password=anonymous&SortMethod=h%7C-&MaximumDocuments=1&FuzzyDegree=0&ImageQuality=r75g8/r75g8/x150y150g16/i425&Display=hpfr&DefSeekPage=x&SearchBack=ZyActionL&Back=ZyActionS&BackDesc=Results%20page&MaximumPages=1&ZyEntry=1&SeekPage=x&ZyPURL>

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS (UNISINOS). **Meio Ambiente**. São Leopoldo: UNISINOS, [2019a?]. Disponível em:

<<http://www.unisinos.br/institucional/estrutura/apresentacao>>.

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS (UNISINOS). Sistema de Gestão Ambiental (SGA). São Leopoldo: UNISINOS: SGA, 2020. **Operação da ETE UNISINOS - IO19**.

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS (UNISINOS). Sistema de Gestão Ambiental (SGA). **F10 Monitoramento da ETE Unisinos 2020**. São Leopoldo: UNISINOS: SGA, 2020. Planilha de uso interno da instituição.

VALBONESI, P. *et al.* Contaminants of emerging concern in drinking water: Quality assessment by combining chemical and biological analysis. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 758, 2020. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143624>>.

VAN WOERDEN, I. *et al.* Trends and disparities in urinary BPA concentrations among U.S. emerging adults. **Environmental Research**, [s. l.], v. 176, n. March, p. 108515, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.05.046>

VILELA, C. L. S.; BASSIN, J. P.; PEIXOTO, R. S. Water contamination by endocrine disruptors: Impacts, microbiological aspects and trends for environmental protection. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 235, p. 546–559, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.098>

VITKU, J. *et al.* Associations of bisphenol A and polychlorinated biphenyls with spermatogenesis and steroidogenesis in two biological fluids from men attending an infertility clinic. **Environment International**, [s. l.], v. 89–90, p. 166–173, 2016.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2016.01.021>

VON SPERLING, M. Comparison of simple, small, full-scale sewage treatment systems in Brazil: UASB-maturation ponds-coarse filter; UASB-horizontal subsurface-flow wetland; vertical-flow wetland (first stage of French system). **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 71, n. 3, p. 329–336 , 2015.

WANG, C. *et al.* Investigation of pharmaceuticals in Missouri natural and drinking water using high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Water Research**, [s. l.], v. 45, n. 4, p. 1818–1828, 2011. Disponível em: DOI:10.1016/j.watres.2010.11.043

WANG, I. J.; CHEN, C. Y.; BORNEHAG, C. G. Bisphenol A exposure may increase the risk of development of atopic disorders in children. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, [s. l.], v. 219, n. 3, p. 311–316, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheh.2015.12.001>

WEATHER SPARK. **Condições meteorológicas médias de São Leopoldo**. 2020. Disponível em: <https://pt.weatherspark.com/y/29690/Clima-característico-em-São-Leopoldo-Brasil-durante-o-ano#Sections-Precipitation>

WEE, S. Y. *et al.* Occurrence and risk assessment of multiclass endocrine disrupting compounds in an urban tropical river and a proposed risk management and monitoring framework. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 671, p. 431–442, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.243>

WILKINSON, J. L. *et al.* Spatial distribution of organic contaminants in three rivers of Southern England bound to suspended particulate material and dissolved in water. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 593–594, p. 487–497, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.167>

WILLIAMS, M. *et al.* Emerging contaminants in a river receiving untreated wastewater from an Indian urban centre. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 647, p. 1256–1265, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.084>

WOODS, M.; KUMAR, A. Vitellogenin induction by 17 β -estradiol and 17 α -ethynylestradiol in male Murray rainbowfish (*Melanotaenia fluviatilis*). **Environmental Toxicology and Chemistry**, [s. l.], v. 30, n. 11, p. 2620–2627, 2011. Disponível em: DOI: 10.1002/etc.660

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). *Coronavirus disease (COVID-19) pandemic*. Disponível em: <https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-cor>

YANG, L. *et al.* Partitions and vertical profiles of 9 endocrine disrupting chemicals in an estuarine environment: Effect of tide, particle size and salinity. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 211, p. 58–66, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.034>

YOU, L. *et al.* Investigation of pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting chemicals in a tropical urban catchment and the influence of environmental factors. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 536, p. 955–963

, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.041>>.

YOUNES, H. A. *et al.* Detection, ecological risk assessment and removal efficiency of diclofenac and caffeine in wastewater treatment plant. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 464, n. 1, 2018. Disponível em: DOI: 10.1088/1757-899X/464/1/012001

ZHANG, S. *et al.* Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Mississippi river water, in New Orleans, Louisiana, USA. **Chemosphere**, [s. l.], v. 66, n. 6, p. 1057–1069, 2007. Disponível em: DOI:10.1016/j.chemosphere.2006.06.067

ZHANG, Z. L.; ZHOU, J. L. Simultaneous determination of various pharmaceutical compounds in water by solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1154, n. 1–2, p. 205–213, 2007. Disponível em: DOI:10.1016/j.chroma.2007.03.105

ZHOU, Y.; ZHA, J.; WANG, Z. Occurrence and fate of steroid estrogens in the largest wastewater treatment plant in Beijing, China. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 184, n. 11, p. 6799–6813, 2012. Disponível em: DOI: 10.1007/s10661-011-2459-y

ZHU, B. *et al.* Simultaneous detection of endocrine disrupting chemicals including conjugates in municipal wastewater and sludge with enhanced sample pretreatment and UPLC-MS/MS. **Environmental Sciences: Processes and Impacts**, [s. l.], v. 17, n. 8, p. 1377–1385, 2015. Disponível em: DOI: 10.1039/c5em00139k

ZULOAGA, O. *et al.* Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge: A review. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 736, p. 7–29, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2012.05.016>