



AVALIAÇÃO EXPLORATÓRIA DE APLICAÇÃO DE ULTRASSOM INDIRETO ASSOCIADA A MALHA METÁLICA PASSIVA PARA REMOÇÃO DE 17 α -ETINILESTRADIOL EM MEIO AQUOSO

Exploratory evaluation of indirect ultrasound application associated with a passive metallic mesh for the removal of 17 α -ethinylestradiol in aqueous medium

Evaluación exploratoria de la aplicación de ultrasonido indirecto asociada a una malla metálica pasiva para la eliminación de 17 α -etinilestradiol en medio acuoso

Ana Carolina Bazon Demonel ¹, Maria de Fátima Pereira dos Santos ², Renato Rodrigues Neto ³, & Maristela de Araújo Vicente ^{4*}

^{1 2 3 4} Universidade Federal do Espírito Santo

¹ana.demonel@edu.ufes.br ²maria.f.santos@ufes.br ²renato.neto@ufes.br ^{3*}maristela.vicente@ufes.br

ARTIGO INFO.

Recebido: 04.06.2026

Aprovado: 23.07.2026

Disponibilizado: 30.09.2026

PALAVRAS-CHAVE: Ultrassom; 17 α -etinilestradiol (EE2); Água.

KEYWORDS: Ultrasound; 17 α -ethinylestradiol (EE2); Water.

PALABRAS CLAVE: Ultrasonido; 17 α -etinilestradiol (EE2); Agua.

***Autor Correspondente:** Vicente, M. de A.

RESUMO

Poluentes capazes de comprometer os sistemas endócrinos de seres humanos e da fauna representam importante ameaça ambiental. Hormônios sintéticos, como o 17 α -etinilestradiol (EE2), e hormônios naturais, ao alcançarem os corpos d'água, constituem um desafio para sua remoção em níveis satisfatórios. O ultrassom é uma técnica considerada ecológica e sustentável, empregada para intensificar processos em diferentes matrizes. Este estudo avaliou o potencial de remoção de EE2 em água por aplicação indireta de ultrassom na presença de telas metálicas. Foram investigadas as frequências (25 e 37kHz), as temperaturas (25 e 30°C), os tempos de aplicação de ultrassom (15 a 45 min) e as massas de tela metálica (11 e 24g). Por razões de economicidade, utilizou-se espectrofotometria UV-Vis, com processamento por segunda derivada, para monitorar o efeito dos tratamentos, com resultados confirmados qualitativamente por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) aos 45min. Os resultados mostraram que o ultrassom isolado promoveu remoção máxima de 7,2% de EE2, enquanto a presença de telas metálicas aumentou essa remoção para até 21,2%, particularmente a 30°C. Sugere-se, em estudos futuros, investigar outras técnicas analíticas para confirmar a efetividade de remoção de EE2.

ABSTRACT

Pollutants capable of disrupting the endocrine systems of humans and wildlife represent a significant environmental threat. Synthetic hormones, such as 17 α -ethinylestradiol (EE2), and natural hormones, upon reaching water bodies, pose a challenge for their removal to satisfactory levels. Ultrasound is considered an environmentally friendly and sustainable technique, employed to intensify processes in

different matrices. This study evaluated the potential for EE2 removal from water through indirect ultrasound application in the presence of metallic screens. The frequencies (25 and 37kHz), temperatures (25 and 30°C), ultrasound application times (15 to 45min), and metallic screen masses (11 and 24g) were investigated. For cost-effectiveness reasons, UV-Vis spectrophotometry, with second-derivative processing, was used to monitor the effect of the treatments, with results qualitatively confirmed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) at 45min. The results showed that ultrasound alone promoted a maximum EE2 removal of 7.2%, while the presence of metallic screens increased this removal to up to 21.2%, particularly at 30°C. Future studies should investigate other analytical techniques to confirm the effectiveness of EE2 removal.

RESUMEN

Los contaminantes capaces de alterar los sistemas endocrinos de los seres humanos y de la fauna representan una importante amenaza ambiental. Las hormonas sintéticas, como el 17 α -etinilestradiol (EE2), y las hormonas naturales, al llegar a los cuerpos de agua, constituyen un desafío para su remoción a niveles satisfactorios. El ultrasonido es una técnica considerada ecológica y sostenible, empleada para intensificar procesos en diferentes matrizes. Este estudio evaluó el potencial de remoción de EE2 en agua mediante la aplicación indirecta de ultrasonido en presencia de mallas metálicas. Se investigaron las frecuencias (25 y 37 kHz), las temperaturas (25 y 30°C), los tiempos de aplicación de ultrasonido (15 a 45min) y las masas de malla metálica (11 y 24g). Por razones de economía, se utilizó espectrofotometría UV-Vis, con procesamiento por segunda derivada, para monitorear el efecto de los tratamientos, con resultados confirmados cualitativamente mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) a los 45min. Los resultados mostraron que el ultrasonido aislado promovió una remoción máxima de EE2 del 7,2%, mientras que la presencia de mallas metálicas aumentó esta remoción hasta el 21,2%, particularmente a 30°C. Se sugiere, en estudios futuros, investigar otras técnicas analíticas para confirmar la efectividad de la remoción de EE2.

INTRODUÇÃO

Os disruptores endócrinos podem afetar o desenvolvimento e a fisiologia de organismos aquáticos e da fauna, além de causar efeitos nocivos à saúde humana (Murray et al., 2026). Esses compostos podem ser classificados em naturais e sintéticos e estão presentes em produtos industriais, plásticos, plastificantes, pesticidas e medicamentos (Boahen et al., 2025; Klingelhofer et al., 2025). Entre essas substâncias, destaca-se o 17 α -etinilestradiol (EE2), um hormônio sintético bioativo, amplamente utilizado em pílulas contraceptivas e caracterizado por elevada atividade biológica. Seus efeitos adversos sobre os sistemas endócrinos de diferentes organismos podem acarretar importantes implicações ecológicas (Peterson et al., 2023; Hollerova et al., 2025).

A água constitui importante vetor para disseminação de disruptores endócrinos, e a presença de hormônios sexuais naturais e sintéticos em diversas matrizes ambientais, já foi verificada em diferentes regiões do mundo (Lalik et al., 2025; Piosik et al., 2025). Esses fármacos em regra não são totalmente metabolizados pelo organismo e são excretados principalmente pela urina, o que torna o EE2 uma fonte contínua de compostos estrogênicos nos efluentes de águas residuais (Laurenson et al., 2014; Mosharaf et al., 2024). De modo semelhante a outros contaminantes emergentes de origem farmacêutica, a principal via de entrada dos hormônios esteroides no meio ambiente ocorre por meio de efluentes não tratados ou parcialmente tratados provenientes de estações de tratamento de esgoto, que são descarregados em rios e outros corpos d'água (Letsoalo et al., 2023; Klein et al., 2024). As estações de tratamento de águas residuais ainda não são capazes de eliminar esses hormônios de forma eficiente, expondo remoções entre 70 e 80% (Tang et al., 2021; Rocha & Rocha, 2022).

Os sedimentos fluviais e os solos atuam como sumidouros primários para estrogênios farmacêuticos, uma vez que esses compostos se ligam fortemente à matéria orgânica e podem ser metabolizados por comunidades microbianas (Peck et al., 2004). A reutilização de águas residuais para irrigação aumenta o risco de contaminação do solo e de transferência desses compostos para a cadeia alimentar. A natureza hidrofóbica do EE2, aliada à sua baixa biodegradabilidade, favorece sua adsorção às partículas do solo. A ocorrência de enchentes e processos de drenagem pode possibilitar o retorno do EE2 ao ambiente aquático, ocasionando contaminação crônica em baixos níveis (Almazrouei et al., 2023; Mosharaf et al., 2024).

Existem diversos processos para a remoção de contaminantes emergentes (Zahmatkesh et al., 2022; Kumar et al., 2023; Liu et al., 2023), os quais são classificados como físicos, químicos ou biológicos. Os processos físicos removem o poluente sem alterar suas propriedades químicas ou bioquímicas. Entre eles, destacam-se a adsorção, a filtração por membranas, a coagulação, a nanofiltração, a osmose reversa e a ultra- e microfiltração (Ahmed et al., 2017; Sophia & Lima, 2018; Crini et al., 2019; Vieira et al., 2020; Shahid et al., 2021). Todavia, os processos biológicos podem remover contaminantes de forma eficiente, dependendo dos parâmetros operacionais e características das águas residuais (Liu et al., 2023).

Nos tratamentos químicos, processos de oxidação química são empregados para aumentar a eficiência de remoção de contaminantes. Entre os agentes utilizados, destacam-se óxidos metálicos, peróxido de hidrogênio (H₂O₂), cloro, ozônio e catalisadores à base de metais. Esses reagentes podem ser empregados em conjunto com fontes externas de energia, tais como

radiação ultravioleta (UV), ultrassom, raios gama e corrente elétrica (Kumar et al., 2023; Liu et al., 2023). Entretanto, esses processos podem apresentar desvantagens, como a formação de subprodutos de degradação potencialmente tão tóxicos quanto a molécula original do contaminante.

Métodos alternativos que utilizam materiais como carvão ativado, argilas, zeólitas, resíduos e subprodutos industriais e agrícolas, materiais à base de sílica, estruturas metal-orgânicas, polímeros e bioadsorventes são promissores para a remoção eficiente de disruptores endócrinos de soluções aquosas (Crini et al., 2019; Li et al., 2020; Ponnuchamy et al., 2020; Vieira et al., 2020; Ponnuchamy et al., 2021; Rathi et al., 2021; Kumar et al., 2023). Entretanto, é importante observar que o uso de materiais adsorventes apresenta como principal desvantagem a transferência de fase do contaminante, resultando na geração de um resíduo que também requer tratamento. Portanto, para viabilizar um processo, devem ser considerados o custo-benefício, a eficiência de remoção e o destino do material adsorvente após o uso, de modo a garantir a sustentabilidade do processo.

O ultrassom (US) é uma tecnologia avançada e promissora para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos complexos presentes em corpos d'água (Zhang et al., 2012; Kheirandish et al., 2017; Yao et al., 2020; Alfonso-Muniozguren et al., 2021; Mierez et al., 2024; Prempeh et al., 2025; Sattar et al., 2025). Em solução, o ultrassom pode atingir intensidades consideravelmente elevadas, promovendo transferência de massa e favorecendo a adsorção de partículas contaminantes em materiais adsorventes. Além disso, pode contribuir para a degradação térmica e para a oxidação de contaminantes orgânicos. Investigações em escala laboratorial demonstraram a elevada eficiência do US na degradação de hormônios estrogênicos (Suri et al., 2008; Suri et al., 2010; Andaluri et al., 2012).

A aplicação indireta de ultrassom apresenta vantagens como baixo custo, equipamentos compactos e configurações operacionais simples, além de favorecer a transferência de massa e aumentar as taxas de reação em diversos processos químicos e biológicos. Entretanto, apresenta a desvantagem de os campos acústicos se dissiparem rapidamente, com conversão parcial da energia em calor, o que dificulta o controle e a escalabilidade dos processos (Dong et al., 2020; Adamou et al., 2024).

O efeito do US sobre os compostos farmacêuticos está associado principalmente ao fenômeno de cavitação acústica, caracterizado pela formação, crescimento e colapso violento de bolhas (Alfonso-Muniozguren et al., 2021; Meroni et al., 2022). A extensão da degradação do poluente depende dos parâmetros de sonicação, tais como frequência aplicada, densidade de potência calorimétrica, tipo de reator, modo de irradiação e condições da solução. Entre estas últimas, destacam-se pH, temperatura, natureza e concentração do poluente, presença de matéria orgânica e inorgânica e concentração de sólidos suspensos (Saikova et al., 2026; Alfonso-Muniozguren et al., 2021; Capocelli et al., 2012; Suri et al., 2010; Suri et al., 2008). Entretanto, a literatura ainda registra poucos estudos que utilizam US indireto, especialmente para a remoção do hormônio sintético EE2.

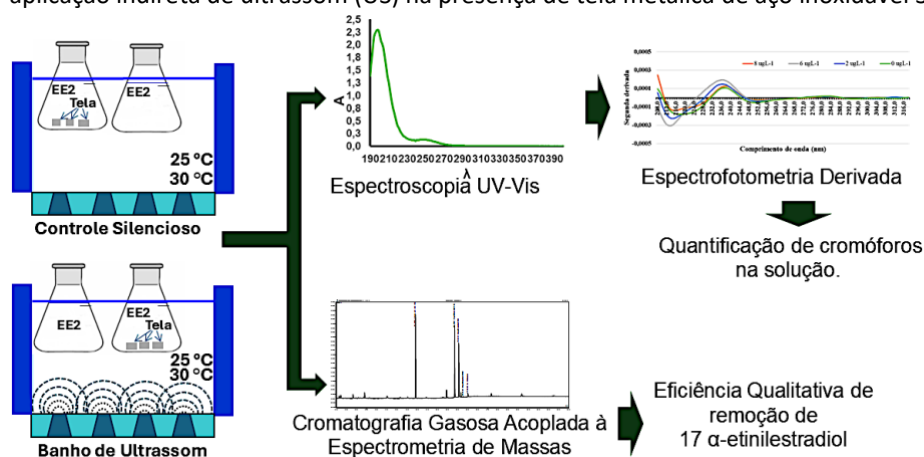
Diversos parâmetros, como potência, frequência, condições de reação, modo de operação e vibrações mecânicas, podem afetar a ocorrência e a intensidade dos efeitos ultrassônicos (Adamou et al., 2024; Dong et al., 2020). A presença de materiais metálicos no meio pode contribuir para intensificar os efeitos do ultrassom (Ronchi et al., 2021). Assim, objetivou-se

utilizar US na presença de telas metálicas para avaliar, preliminarmente, o potencial de remoção de EE2 em água, contribuindo para o desenvolvimento de alternativas de tratamento voltadas à preservação dos corpos hídricos.

METODOLOGIA

Avaliou-se a viabilidade da remoção de 17 α -etinilestradiol (EE2; Sigma-Aldrich, EUA) em água por meio da aplicação indireta de ultrassom (US) na presença de tela metálica de aço inoxidável 304, malha 60 (Figura 1). A determinação do EE2 foi realizada por espectroscopia UV-Vis (Genesys 80, Thermo Scientific). Os espectros obtidos tratados por espectrofotometria derivativa de segunda ordem, com o objetivo de minimizar interferências e efeitos de matriz (Shi et al., 2026; Parmar & Sharma, 2016; Karpińska, 2004). As amostras referentes ao tempo de tratamento (45 min) avaliadas qualitativamente por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), a fim de corroborar a tendência observada nas análises por espectroscopia UV-Vis.

Figura 1. Fluxograma metodológico utilizado para avaliar a viabilidade da remoção de 17 α -etinilestradiol (EE2) em água por aplicação indireta de ultrassom (US) na presença de tela metálica de aço inoxidável 304, malha 60



Monitoramento do tratamento por espectroscopia UV-Vis

Os sinais analíticos foram obtidos utilizando cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm, faixa de varredura de 190 a 400 nm e intervalo espectral de 2 nm. Uma solução estoque primária de EE2 foi preparada pela dissolução do composto em etanol (J.T. Baker, grau ACS, 99,9%). As soluções-padrão de trabalho, na faixa de concentração de 0 a 8 $\mu\text{g L}^{-1}$, foram preparadas por diluição da solução estoque em água ultrapura contendo 1,0% (v/v) de etanol. Dessa forma, a concentração final de etanol foi mantida em 1,0% (v/v) em todos os padrões da curva analítica. Água ultrapura contendo 1,0% (v/v) de etanol, na ausência de EE2, foi empregada como branco analítico. A mesma proporção de etanol foi mantida nas soluções experimentais e nos respectivos controles, a fim de evitar efeitos de matriz atribuíveis ao cossolvente.

A curva analítica foi avaliada quanto às figuras de mérito. A faixa de trabalho foi de 0 a 8 $\mu\text{g L}^{-1}$, e o coeficiente de determinação foi de 0,9949. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram de 0,12 e 0,36 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (AOAC International [AOAC], 2016). A precisão, expressa como coeficiente de variação, foi de 1,76%, 6,86%, 2,85% e 4,26% para as concentrações de 2, 4, 6 e 8 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O teste de Mandel foi aplicado, indicando que o modelo linear foi adequado aos dados experimentais (F crítico, 95% = 18,51; $p = 0,770$). A curva analítica também foi validada mediante os testes de Grubbs e Cochran, análise de linearidade por ANOVA e avaliação de precisão e recuperação.

Considerando que a aplicação de US na presença de tela de aço inoxidável 304, malha 60, poderia promover erosão superficial e a liberação de micropartículas no meio, empregou-se o método de determinação por espectrofotometria derivativa (Fuente-Ballesteros et al., 2025; Karpińska, 2004). Os espectros foram verificados para obtenção das derivadas de ordem zero, primeira e segunda (Gupta et al., 2022). Após a seleção do comprimento de onda analítico, os cromóforos foram quantificados por meio da curva analítica. Ressalta-se que a análise por UV-Vis monitorou o decaimento do sinal associado ao sistema cromóforo da molécula original de EE2, não permitindo inferir, isoladamente, a mineralização ou a completa destruição do fármaco. Sendo a porcentagem de remoção calculada de acordo com a Equação 1:

$$\text{Remoção (\%)} = ((C_0 - C_t) / C_0) \times 100 \quad (1)$$

Onde:

- C_0 = média das triplicatas do tempo zero para a mesma condição experimental;
- C_t = concentração de cada réplica individual no respectivo tempo de tratamento.

Investigação da Aplicação Indireta de US na Presença de Telas Metálicas

Foram avaliados quatro parâmetros para investigar o efeito do tratamento: frequência de operação, presença de tela metálica de aço inoxidável 304, malha 60, temperatura e tempo de aplicação indireta de US. A metodologia foi conduzida em banho ultrassônico de 20 L (Elmasonic P 120H, Elma Schmidbauer, Singen, Alemanha), operado nas frequências de 25 e 37 kHz e com potência nominal de 330 W.

Foi preparada uma solução de trabalho de EE2 com concentração de $7,2 \mu\text{g L}^{-1}$, em água ultrapura contendo 1,0% (v/v) de etanol, para avaliação dos efeitos dos tratamentos. Embora essa concentração seja superior àquelas ambientalmente relevantes para o EE2, geralmente reportadas na faixa de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$, esse valor foi selecionado em razão das limitações técnicas da espectroscopia UV-Vis, considerando os valores de LD e LQ obtidos, de 0,12 e $0,36 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Um teste de erosão com folha de alumínio foi realizado para determinar a região de máxima atividade de cavitação no banho ultrassônico. Após o mapeamento dessa região, os frascos reatores foram posicionados sempre no mesmo local e à mesma profundidade no banho. Em cada frasco Erlenmeyer de 50 mL, foram adicionados 20 mL da solução de EE2.

Foram avaliadas duas temperaturas, 25 e 30 °C, e três tempos de aplicação de US, 15, 30 e 45 min. Foram empregadas telas metálicas de aço inoxidável 304, malha 60, com massas de 11 ou 24 g e dimensões de 3 cm × 2 cm (Ronchi et al., 2021; Negris et al., 2022). Para investigar exclusivamente a influência do US, foram realizados ensaios-controle sem aplicação de ultrassom, sob agitação magnética. Todos os ensaios foram realizados em triplicata, e as análises estatísticas foram conduzidas utilizando o software STATISTICA, versão 13.5 (TIBCO Software Inc., Califórnia, EUA).

Avaliação do Tratamento por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas

As determinações por GC-MS foram realizadas com o objetivo de corroborar os resultados obtidos por espectroscopia UV-Vis. Em razão de limitações orçamentárias, foram avaliadas apenas as amostras submetidas a 45 min de tratamento. Portanto, os resultados de GC-MS foram empregados exclusivamente como avaliação confirmatória da tendência observada por UV-Vis, não sendo utilizados para inferências estatísticas.

Os padrões analíticos e os padrões internos deuterados (*internal standards*, IS) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Alemanha), com pureza superior a 95%: 17 α -etinilestradiol, β -estradiol, estriol, bisfenol A-d₁₆ e 17 α -etinilestradiol-d₃. O reagente derivatizante N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida com trimetilclorosilano (BSTFA:TMCS, 99:1, v/v) foi utilizado no procedimento de derivatização. Solventes de grau HPLC foram adquiridos da J.T. Baker (EUA), Merck (Alemanha) e Panreac (Espanha). A água ultrapura utilizada nos experimentos foi obtida por meio de sistema Milli-Q™ Tipo 1 (Merck, Alemanha).

As análises de contaminantes emergentes foram realizadas com base em procedimentos descritos na literatura (Nejedly & Klimes, 2017; Fredj et al., 2015). As amostras foram submetidas à extração líquido-líquido utilizando diclorometano como solvente, após acidificação com HCl 0,1 mol L⁻¹ até pH $\leq$ 3. Após a acidificação, foram adicionados 50 μ L de α -colestano, na concentração de 5 μ g mL⁻¹, como padrão substituto (*surrogate*). Em seguida, as amostras foram extraídas com 30 mL de diclorometano por 5 min em funil de separação.

O extrato orgânico foi coletado em balão de fundo redondo após filtração em funil de vidro contendo lã de vidro e sulfato de sódio anidro. O procedimento de extração foi repetido duas vezes adicionais. O extrato combinado foi pré-concentrado em rotaevaporador até o volume final de 1 mL. Em seguida, o extrato foi transferido para vial de 1,5 mL, e o padrão interno 17 α -etinilestradiol-d₃ foi adicionado na concentração de 5 μ g mL⁻¹. Posteriormente, o solvente foi evaporado sob fluxo de nitrogênio, seguido da etapa de derivatização com 50 μ L de BSTFA:TMCS a 60 °C por 1 h. O reagente derivatizante residual foi removido sob fluxo de nitrogênio, e as amostras foram ressuspensas em hexano para análise por GC-MS.

As análises foram realizadas em cromatógrafo a gás GC Trace 1300 (Thermo Scientific), acoplado a espectrômetro de massas TSQ 9000 (Thermo Scientific) e equipado com coluna capilar de sílica fundida DB-5MS (30 m $\times$ 0,25 mm $\times$ 0,25 μ m; fase estacionária composta por 5% fenil-metilpolisiloxano). A programação do forno iniciou-se a 60 °C, mantida por 1 min, seguida de elevação de 10 °C min⁻¹ até 300 °C, temperatura mantida por 10 min. As temperaturas do injetor, da linha de transferência e da fonte de íons foram de 300, 300 e 330 °C, respectivamente. Hélio foi utilizado como gás de arraste, com fluxo de 1,2 mL min⁻¹.

O espectrômetro de massas foi operado na faixa de 50 a 500 m/z, nos modos *full scan* e de monitoramento seletivo de íons (*selected ion monitoring*, SIM), com ionização por impacto eletrônico a 70 eV. As curvas analíticas foram obtidas por regressão linear com padronização interna, em triplicata, na faixa de 0,005 a 10 μ g L⁻¹, apresentando boa linearidade para todos os analitos ($r^2 \geq 0,95$). A eficiência de extração foi avaliada pela recuperação do padrão substituto, sendo aceitos valores entre 70 e 120%. Brancos do método, constituídos por amostras de água ultrapura submetidas ao mesmo procedimento das amostras, foram analisados em paralelo.

A faixa de trabalho utilizada para a quantificação de EE2 foi de 0,003 a 10 μ g L⁻¹, com coeficiente de determinação de 0,9992. Os limites de detecção e quantificação foram de 0,001 e 0,0026 μ g L⁻¹, respectivamente. A precisão e a exatidão foram de 7,70% e 104%, respectivamente, para ensaios de fortificação a 0,5 μ g L⁻¹. Com a eficiência de remoção calculada segundo a Equação 2:

$$\text{Eficiência (\%)} = ((C_0 - C_f) / C_0) \times 100 \quad (2)$$

Onde:

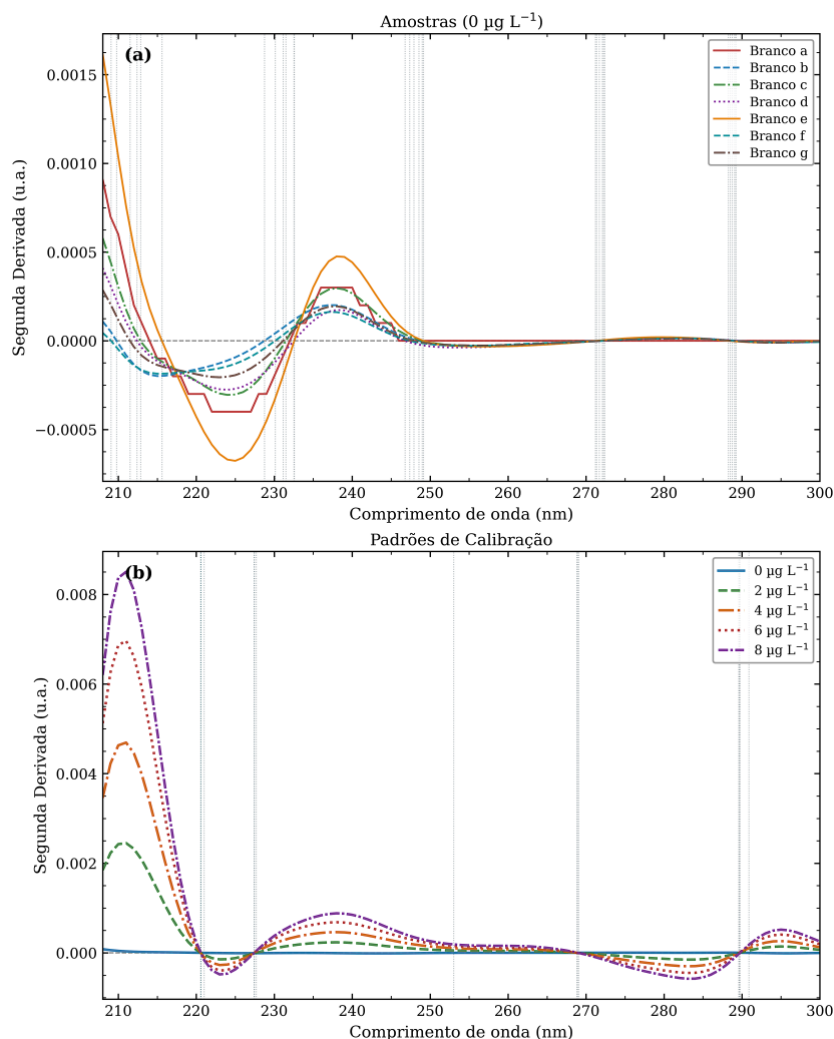
- C_0 = concentração inicial de EE2 no controle sem aplicação de US, para cada bloco experimental, considerando a mesma frequência e temperatura;
- C_f = concentração final de EE2 após o tratamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectrofotometria Derivativa no Monitoramento do EE2

A primeira derivada foi descrita com sucesso para a determinação de EE2 associado a fármacos (Mendez et al., 2010). No presente estudo, foi utilizada a segunda derivada. Observou-se redução dos efeitos de fundo, o que contribuiu para a estabilização do sinal analítico, garantindo a confiabilidade dos dados para a análise subsequente (Figura 2).

Figura 2. (a) Espectro da segunda derivada das amostras de US + tela (24 g) + água ultrapura; (b) espectro da segunda derivada da curva de calibração de 17 α -etinilestradiol (EE2) (0, 2, 4, 6 e 8 $\mu\text{g L}^{-1}$)



Foi observado o ponto de anulação para "tela + US + água" em 271–273 nm, e em 288 nm o ponto de maior linearidade e inclinação ($y = 7,0 \times 10^{-5}x - 7,0 \times 10^{-5}$; $R^2 = 0,9989$) para a determinação de EE2, sendo, portanto, o comprimento de onda escolhido para as determinações. A repetibilidade do método foi avaliada por meio de experimentos em triplicata, obtendo-se valores de desvio padrão relativo (RSD) inferiores a 10%. Esses resultados indicam que o método foi suficientemente robusto para o monitoramento cinético de EE2 nas diferentes condições estudadas. É importante destacar que a espectrofotometria derivativa foi empregada como ferramenta de quantificação e acompanhamento cinético, não sendo indicada para identificação estrutural ou confirmação de produtos de transformação, para esse fim, a técnica mais adequada é o GC-MS.

A espectrofotometria derivativa mostrou-se adequada e reprodutível para a avaliação da degradação de EE2, constituindo a base analítica para a interpretação dos resultados apresentados nas seções subsequentes (Aziz & Qader, 2024).

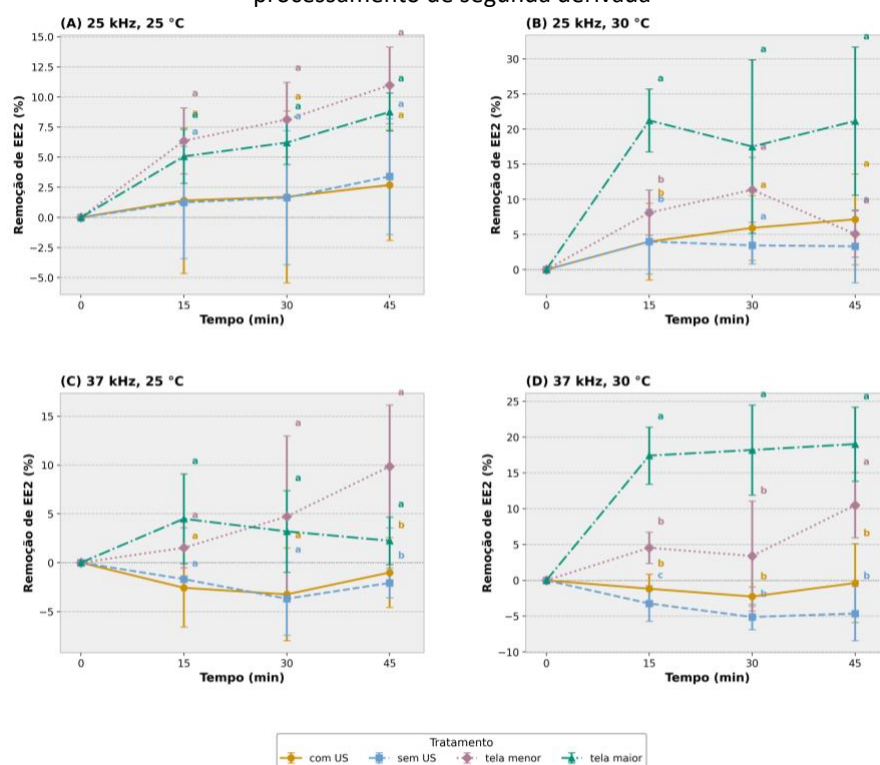
Controle e Reprodutibilidade dos Ensaios no UV-Vis

Os ensaios-controle ("EE2 sem US") apresentaram concentrações aparentes praticamente constantes ao longo do tempo, em ambas as temperaturas. Em 25 kHz, a 25 °C e 30 °C, as médias ($\pm$ DP; $n = 3$) foram, respectivamente, $3,8 \pm 0,53 \mu\text{g L}^{-1}$ e $3,9 \pm 0,44 \mu\text{g L}^{-1}$. Em 37 kHz, a 25 °C e 30 °C, as médias foram $3,5 \pm 0,06$ e $3,6 \pm 0,08 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A ANOVA de medidas repetidas, dentro de cada temperatura, mostrou ausência de efeito significativo do tempo sobre o controle ($p > 0,56$), confirmando que o EE2 é estável nas condições estudadas na ausência de ultrassom. Essa estabilidade sugere que não houve degradação espontânea do EE2 por hidrólise, fotólise ou adsorção nas paredes do frasco durante o período experimental, validando o uso desses controles como linha de base para o cálculo da eficiência de remoção.

Perfis cinéticos de transformação do EE2 sob diferentes condições de aplicação de ultrassom

A combinação do pré-tratamento ultrassônico com outros métodos, como o pré-tratamento químico ou térmico, tem demonstrado efeitos sinérgicos na melhoria de processos; portanto, a associação de material metálico à aplicação de ultrassom pode intensificar os efeitos do processo (Rosales & Escalante, 2024; Ronchi et al., 2021). A Figura 3 apresenta a cinética de remoção de EE2 ao longo de 15, 30 e 45 minutos de sonicação, para as quatro combinações de frequência e temperatura testadas. Cada ponto representa a média de três experimentos independentes ($n = 3$), com barras de erro correspondentes ao desvio padrão.

Figura 3. Cinética de remoção do 17 α -etinilestradiol (EE2) por aplicação de ultrassom em diferentes frequências (25 e 37 kHz) e temperaturas (25 e 30 °C), avaliada por espectrofotometria UV-Vis com processamento de segunda derivada



*Painel A: 25 kHz e 25 °C; B: 25 kHz e 30 °C; C: 37 kHz e 25 °C; D: 37 kHz e 30 °C. Condições: controle sem ultrassom (retângulo preenchido); apenas ultrassom (círculo preenchido); ultrassom com tela menor (11 g, losango); e ultrassom com tela maior (24 g, triângulo). As barras de erro representam o desvio padrão ($n = 3$). Letras indicam diferenças significativas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Barras que cruzam a linha zero indicam ausência de remoção estatisticamente significativa (teste t, $p > 0,05$).

Diferentemente de sistemas homogêneos, nos quais o campo ultrassônico é relativamente uniforme, a presença da tela introduz gradientes locais de intensidade acústica, microjatos e micro-streaming que variam entre réplicas nominalmente idênticas. Essa dispersão não é erro experimental, mas sim uma assinatura da heterogeneidade espacial do reator — fenômeno amplamente relatado em sonocatálise heterogênea (Goris et al., 2025). Para mitigar essa limitação inerente, optou-se por: (i) triplicata experimental ($n = 3$); (ii) uso de testes de ANOVA/Tukey robustos à heterocedasticidade (Welch + Games-Howell confirmaram os mesmos agrupamentos); e (iii) validação final por GC-MS no ponto de 45 min, que confirmou a tendência central observada por UV-Vis.

A magnitude das barras de erro variou conforme o tipo de sistema avaliado (Figura 3). Nos tratamentos com superfície catalítica (telas), a dispersão observada foi atribuída à heterogeneidade espacial do campo acústico e da distribuição de sítios ativos, fenômeno amplamente descrito em sonocatálise heterogênea. Já nos sistemas homogêneos (com e sem ultrassom, sem tela), o teste t de uma amostra confirmou que a maioria dos valores de remoção não diferiu estatisticamente de zero ($p > 0,05$), indicando que o efeito real do ultrassom isolado sobre a concentração de EE2 é próximo de nulo nessas condições. Nesse cenário, a dispersão observada reflete majoritariamente a incerteza analítica inerente ao método espectrofotométrico e a propagação do erro da concentração inicial (C_0) utilizada como referência no cálculo percentual, e não um efeito físico-químico real de degradação ou formação. Excepcionalmente, dois grupos (sem US, 37 kHz, 15 e 30 min) apresentaram remoção negativa estatisticamente significativa ($p = 0,0095$ e $p = 0,0375$, respectivamente), sugerindo possível interferência de subprodutos ou variação analítica pontual.

Os resultados demonstram que o ultrassom isolado produz degradação insignificante (7,2% de remoção máxima), enquanto a presença de telas metálicas aumenta a remoção de EE2 (21,2% de remoção máxima), particularmente a 30 °C. A presença das telas metálicas contribuiu significativamente para os efeitos observados ($p < 10^{-22}$), e a temperatura foi determinante quando associada às telas ($p < 10^{-7}$). A temperatura é um parâmetro muito relevante na aplicação de ultrassom (Adamou et al., 2024; Dong et al., 2020), e cada sistema possui uma temperatura ótima (Devos et al., 2025; Meroni et al., 2022). A frequência mostrou-se um parâmetro significativamente importante ($p < 10^{-7}$), porém sem interação significativa entre frequência e tratamento ($p = 0,183$).

Na condição de 25 kHz e 25 °C, a ANOVA bifatorial evidenciou efeito significativo do tratamento sobre a concentração residual de EE2 [$F(3,24) = 5,28$; $p = 0,0061$], sem efeito significativo do tempo de exposição [$F = 1,46$; $p = 0,251$] nem da interação tratamento $\times$ tempo. O teste de Tukey para esse grupo indicou ausência de diferenças significativas entre as combinações de tratamento e tempo (nível de 5%; $p = 0,423$). A maior média de remoção de EE2 foi observada para o tratamento com US + tela (11 g) após 45 min (10,98%). Os coeficientes de variação foram, em geral, inferiores a 10%, indicando adequada repetibilidade experimental.

Os resultados observados na condição de 25 kHz e 30 °C foram mais promissores quanto à remoção de EE2. A maior remoção média foi obtida com o tratamento com tela (24 g) em 15 e 45 min, com 21,24% e 21,16%, respectivamente. Assim como na condição anterior, a ANOVA

bifatorial evidenciou efeito significativo do tratamento sobre a concentração residual de EE2 [$F = 12,21$; $p = 0,000048$], sem efeito significativo do tempo de exposição [$p = 0,988$] nem da interação tratamento $\times$ tempo [$p = 0,852$]. O teste de Tukey indicou que o tratamento com tela (24 g) apresentou concentrações significativamente menores que os demais tratamentos (US, sem US e tela de 11 g). Esses resultados indicam que, a 30 °C, o uso da tela de 24 g foi o fator mais relevante para intensificar a remoção de EE2, e que o aumento do tempo, nessa condição, não promoveu ganhos estatisticamente significativos.

O sistema a 37 kHz e 25 °C não apresentou diferença estatística entre as telas ($p = 0,414$) nem entre os tratamentos com e sem ultrassom ($p = 0,889$). Esse resultado corrobora descrições da literatura, segundo as quais temperaturas mais baixas podem atenuar os efeitos do ultrassom (Devos et al., 2025; Meroni et al., 2022). A ANOVA de um fator indicou diferenças entre os grupos experimentais [$F = 2,65$; $p = 0,0182$], e a ANOVA bifatorial evidenciou efeito significativo do tratamento [$F = 7,60$; $p = 0,0010$]. O tempo de exposição e a interação tratamento $\times$ tempo não foram significativos nessa condição ($p = 0,467$ e $p = 0,523$, respectivamente). Assim como observado anteriormente, o teste de Tukey mostrou que os tratamentos com tela (11 e 24 g) apresentaram concentrações significativamente menores que as condições com e sem US. Nesse sistema, a maior remoção de EE2 (9,86%) foi obtida com tela de 11 g em 45 min.

A condição de 37 kHz e 30 °C evidenciou que o uso da tela de 24 g foi a melhor condição, com remoção de 19,03% em 45 min de aplicação de US. Nesse conjunto de dados, a ANOVA de um fator indicou diferenças altamente significativas entre os grupos [$F = 13,43$; $p = 3,08 \times 10^{-8}$], e a ANOVA bifatorial evidenciou efeito significativo do tratamento [$F = 47,93$; $p = 2,75 \times 10^{-10}$]. Assim como observado na condição de 37 kHz e 25 °C, o tempo de exposição ($p = 0,351$) e a interação tratamento $\times$ tempo ($p = 0,776$) não foram significativos. Diferentemente do observado no sistema a 25 °C, o teste de Tukey mostrou que o tratamento com tela de 24 g apresentou concentrações significativamente menores que todos os demais tratamentos, incluindo a tela de 11 g, com e sem US. Esses resultados sugerem que a presença da tela é o principal fator responsável pelos efeitos de remoção de EE2.

Com o conjunto de dados experimentais completo, foi conduzida uma ANOVA trifatorial (Tratamento $\times$ Frequência $\times$ Temperatura), e o modelo confirmou que o tipo de tratamento foi o fator dominante no sistema [$F = 55,64$; $p < 10^{-22}$]. O teste de Tukey evidenciou que a tela de 24 g apresentou desempenho estatisticamente superior, promovendo uma remoção média global cerca de 11 pontos percentuais superior à dos demais sistemas com ultrassom ($p < 0,001$). Foi observada interação significativa entre tratamento e temperatura [$F = 19,40$; $p < 10^{-10}$], indicando que os sistemas a 30 °C atuaram de forma sinérgica, potencializando o efeito na presença da tela de 24 g. O ultrassom (25 ou 37 kHz), em fase homogênea, mostrou-se incapaz de promover remoção efetiva, apresentando resultados estatisticamente comparáveis aos dos sistemas controle (sem US).

Análise da Remoção de 17 α -etinilestradiol em Água por GC-MS

A quantificação da concentração residual de EE2 no tempo de 45 min foi realizada por GC-MS, por corresponder à condição de maior tempo de exposição à tela metálica sob ultrassom e, portanto, de maior potencial de interferência analítica associada à erosão superficial e à liberação de micropartículas. A confirmação da tendência de remoção nessa condição mais

crítica reforça a validade das observações realizadas por UV-Vis nos demais tempos avaliados (15 e 30 min). A escolha do GC-MS teve como objetivo não apenas confirmar a remoção do composto-alvo (EE2), mas também fornecer informações confirmatórias dos resultados obtidos por UV-Vis na matriz aquosa após o tratamento por aplicação indireta de ultrassom.

A técnica de GC-MS, baseada na separação cromatográfica seguida de detecção por espectrometria de massas de íons específicos do EE2 (após derivatização), apresenta alta seletividade e especificidade, permitindo a quantificação inequívoca do hormônio, mesmo na presença de outros compostos orgânicos ou subprodutos (Chafi & Ballesteros, 2022). Por outro lado, a espectrofotometria UV-Vis fornece um sinal de resposta integrada de todas as espécies cromóforas presentes na solução que absorvem na mesma faixa espectral. Assim, as medidas por UV-Vis são inerentemente menos seletivas, mas oferecem uma visão global da carga de compostos aromáticos/conjugados remanescentes na amostra (Guo et al., 2020).

Os resultados obtidos por GC-MS nas diferentes condições de tratamento (ultrassom associado a tela metálica e controle), no tempo de 45 min (Tabela 1). A concentração de EE2 nas amostras controle sem ultrassom variou entre aproximadamente 6,4 e 7,8 $\mu\text{g L}^{-1}$, refletindo pequenas diferenças entre os blocos experimentais (frequência e temperatura). Os brancos de água ultrapura e as condições contendo apenas tela metálica em água, sem adição de EE2, apresentaram concentrações na faixa de 0,5 a 1,1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Esses valores de branco, relativamente elevados em relação às concentrações-alvo, indicam a presença de um sinal basal não desprezível, provavelmente associado a limitações do método analítico. Assim, os valores dos brancos de cada bloco foram subtraídos das amostras para eliminar essa contribuição.

Tabela 1. Eficiência de remoção de 17 α -etinilestradiol (EE2) sob diferentes condições de ultrassom (US) na presença de telas metálicas (TM), por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS)

Frequência	Temperatura	Condição	Concentração final ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração inicial ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Eficiência de remoção (%)
25 kHz	25 °C	EE2 sem US (controle)	6,5	—	0,0 (ref)
		EE2 + US	5,4	6,5	16,9
		EE2 + US + TM (11g)	6,9	6,5	-6,2**
		EE2 + US + TM (24g)	5,4	6,5	16,9
25 kHz	30 °C	EE2 sem US (controle)	6,4	—	0,0 (ref)
		EE2 + US	5,8	6,4	9,3
		EE2 + US + TM (11g)	6,0	6,4	6,2
		EE2 + US + TM (24g)	4,5	6,4	29,7
37 kHz	25 °C	EE2 sem US (controle)	7,5	—	0,0 (ref)
		EE2 + US	6,2	7,5	17,3
		EE2 + US + TM (11g)	5,4	7,5	28,0
		EE2 + US + TM (24g)	8,0	7,5	-6,6**
37 kHz	30 °C	EE2 sem US (controle)	7,8	—	0,0 (ref)
		EE2 + US	7,1	7,8	9,0
		EE2 + US + TM (11g)	6,2	7,8	20,5
		EE2 + US + TM (24g)	5,5	7,8	29,5

*Concentração inicial: valor do controle "EE2 sem US" do mesmo bloco experimental. **Valores negativos, possivelmente associados a variações operacionais inerentes às etapas de amostragem e análise. A tabela não inclui desvio padrão, pois $n = 1$.

Quando avaliado o efeito do ultrassom isolado, sem a presença de telas metálicas, observou-se redução sistemática da concentração de EE2 em relação ao controle correspondente ("sem

US") em todos os blocos experimentais (Tabela 1). Em 25 kHz e 25 °C, a concentração diminuiu de 6,5 para 5,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, correspondendo a uma remoção aproximada de 16%. Em 25 kHz e 30 °C, a remoção foi da ordem de 10%, enquanto em 37 kHz, tanto a 25 °C quanto a 30 °C, foram observadas eficiências de cerca de 17% e 9%, respectivamente. De modo geral, o ultrassom, nas condições empregadas, promoveu remoções moderadas de EE2, tipicamente na faixa de 9 a 17%. Esse nível de eficiência é compatível com um processo de sonodegradação ainda não otimizado, no qual a intensidade e/ou o tempo de exposição podem não ser suficientes para promover degradações mais extensas da molécula de EE2, estruturalmente estável e aromática (Frontistis & Mantzavinos, 2012; Fu et al., 2007).

A introdução de telas metálicas ao sistema de ultrassom alterou o comportamento do EE2. Em diversas condições experimentais, sua presença foi associada a eficiências de remoção superiores às obtidas com o ultrassom isolado. Em 25kHz e 25°C, a condição com tela metálica de 24g teve concentração final de aproximadamente 5,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, equivalente a cerca de 17% de remoção em relação ao controle sem US e levemente superior com US isolado (16%). Em 25kHz e 30°C, a combinação com tela metálica de 24g foi mais efetiva, com 30% de remoção de EE2. Em 37kHz e 25°C, o ultrassom com tela metálica de 11g exibiu remoção de aproximadamente 28%. Já em 37kHz e 30°C, a associação entre US e tela metálica de 24g gerou a melhor condição global, com remoção próxima de 30%.

É importante observar que as concentrações iniciais na condição de 37kHz foram superiores à concentração nominal de 7,2 $\mu\text{g L}^{-1}$, o que pode ser explicado por condições experimentais, uma vez que os ensaios foram realizados em dias diferentes. Além disso, os valores negativos de remoção observados nas condições de 25kHz/25 °C (US + tela de 11g; -6,2%) e 37kHz/25 °C (US + tela de 24g; -6,6%) sugerem provável influência de efeitos de matriz ou flutuações experimentais associadas às etapas de amostragem e análise. De modo geral, esses resultados apontam para uma tendência de intensificação do efeito quando o ultrassom é combinado com a tela metálica de 24g, de maior área.

A maior eficiência na presença das telas metálicas pode ser explicada por diferentes fatores sinérgicos (Shen et al., 2023; Qiu et al., 2018). Superfícies sólidas imersas podem atuar como sítios de nucleação heterogênea, favorecendo a formação de bolhas de cavitação e aumentando o número e/ou a intensidade dos eventos de colapso próximos à superfície, potencializando a degradação de contaminantes na interface (Devos et al., 2025; Miklos et al., 2018). Além disso, a geometria e a área das telas metálicas podem modificar o campo acústico, promovendo reflexões, interferências construtivas e o estabelecimento de zonas preferenciais de cavitação (Ghosh & Sahu, 2024; Kim et al., 2017).

A comparação entre as telas metálicas de 11 e 24 g, em 25 kHz e 30 °C, expôs remoções de aprox. 7% e 30%, respectivamente. Em 37 kHz e 30 °C, as remoções correspondentes foram de aproximadamente 20% e 30%, respectivamente (Tabela 1). Em termos práticos, essa hierarquia sugere que a ampliação da área superficial metálica disponível e/ou a forma como a tela de 24 g interage com o campo acústico contribuem relevantemente para intensificar o processo de remoção do EE2 (Devos et al., 2025; Merouani et al., 2024).

A frequência do ultrassom (25 e 37kHz) mostrou eficiências em torno de 8-15% para ambas as frequências, na ausência de tela. Quando consideradas as condições com tela metálica,

valores de remoção de cerca de 17-30% foram observados tanto em 25kHz quanto em 37kHz. A 30°C, por exemplo, a tela de 24g apresentou remoções comparáveis em 25kHz ($\approx 30\%$) e 37kHz ($\approx 30\%$). Do ponto de vista teórico, frequências mais baixas tendem a produzir bolhas maiores, com colapsos mais energéticos, porém em menor número, enquanto frequências mais altas geram maior número de bolhas menores, com colapsos individualmente menos intensos, porém mais distribuídos no volume (Devos et al., 2025). Sugere-se que, na faixa de 25-37kHz e nas condições operacionais testadas, o efeito da frequência isoladamente não é tão determinante quanto a presença e o dimensionamento das telas metálicas.

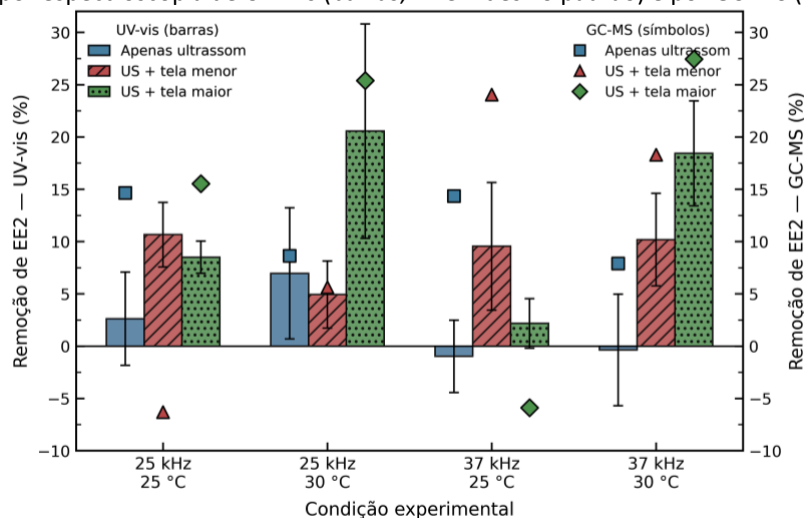
A temperatura do meio reacional exerceu influência moderada sobre as eficiências de remoção, com a condição de 30°C expôs a melhor remoção global ($\approx 30\%$). Comportamento coerente com a expectativa de que elevações moderadas de temperatura favoreçam a cinética das reações e melhorem a difusão e a transferência de massa, sem comprometer significativamente a intensidade da cavitação (Meroni et al., 2022; Fu et al., 2007).

O estudo evidenciou que ambas as técnicas convergem ao indicar que a presença de telas metálicas, em especial de maior área, favorece a remoção/transformação do EE2, embora o mecanismo preciso (adsorção, intensificação da cavitação ou ambos) ainda necessite de investigação mais aprofundada. Os resultados obtidos reforçam a necessidade de abordagens analíticas complementares e de estudos futuros voltados à identificação e à caracterização toxicológica dos produtos intermediários de degradação, visando a uma compreensão completa da eficácia e da segurança do tratamento com ultrassom associado a telas metálicas para a mitigação de interferentes endócrinos em águas.

Comparação Entre GC-MS e UV-Vis na Quantificação de EE2

Os resultados de UV-Vis e de GC-MS convergem quanto à tendência de melhor desempenho do ultrassom associado às telas metálicas na temperatura de 30°C, em concordância com o esperado para processos ativados termicamente (Figura 4) (Meroni et al., 2022). As análises por espectrofotometria derivativa mostraram-se, portanto, robustas para a determinação de EE2 nessas condições, corroborando a busca por um método mais simples, econômico e sustentável (Fuente-Ballesteros et al., 2025).

Figura 4. Comparação da eficiência de remoção de 17 α -etinilestradiol (EE2) após 45min de tratamento, determinada por espectroscopia de UV-Vis (barras, n= 3 $\pm$ desvio padrão) e por GC-MS (símbolos, n= 1)



* As porcentagens de remoção foram calculadas em relação ao controle sem ultrassom de cada condição experimental. Condições: apenas ultrassom, solução de EE2 com tratamento de ultrassom; US + tela menor, solução de EE2 após aplicação de ultrassom associado a tela metálica de 1 g; US + tela maior, solução de EE2 após aplicação de ultrassom associado a tela metálica de 24g.

As diferenças absolutas entre os resultados obtidos pelas duas técnicas (UV-Vis e GC-MS) podem ser justificadas por diferenças no preparo das amostras, na sensibilidade das técnicas e no efeito de matriz nas determinações por GC-MS (Merlo et al., 2023). Os resultados de GC-MS podem ser utilizados apenas como confirmação qualitativa, devido à ausência de réplicas para cálculos estatísticos. Embora o GC-MS seja considerado uma técnica robusta e confiável para a determinação de EE2, neste estudo suas determinações foram utilizadas para confirmar o monitoramento realizado por espectroscopia de UV-Vis (Song & Feng, 2023).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo avaliou a remoção/transformação do EE2 em meio aquoso sob diferentes condições de aplicação de ultrassom, com e sem a presença de telas metálicas, considerando os efeitos da frequência e da temperatura. Os resultados evidenciaram que o ultrassom isolado apresentou efeito limitado sobre a remoção de EE2 nas condições avaliadas por espectrofotometria UV-Vis. Em contraste, a associação entre ultrassom e telas metálicas favoreceu a redução da concentração residual do composto, demonstrando que a presença de uma interface sólida pode intensificar o processo.

A condição contendo a tela metálica de maior massa (24 g) apresentou os resultados mais promissores, especialmente a 30 °C. Por GC-MS, foram observadas remoções próximas a 30% após 45 min tanto em 25 kHz (29,7%) quanto em 37 kHz (29,5%). Os resultados obtidos por UV-Vis também indicaram melhor desempenho dos tratamentos contendo telas metálicas, com remoção máxima de 21,2% na condição de 25 kHz e 30 °C. Esses achados sugerem que a maior área superficial da tela e sua interação com o campo acústico podem favorecer eventos localizados de cavitação, transferência de massa e/ou adsorção do EE2.

A análise estatística dos dados de UV-Vis confirmou que o tipo de tratamento foi o principal fator associado à concentração residual de EE2, enquanto a temperatura apresentou efeito relevante quando combinada à presença das telas. Embora a frequência tenha mostrado efeito significativo no conjunto global dos dados, os resultados indicaram que ela não alterou a tendência principal de melhor desempenho dos sistemas contendo tela metálica de 24 g a 30 °C.

A espectrofotometria UV-Vis com processamento por segunda derivada mostrou-se adequada para o monitoramento cinético e comparativo dos tratamentos, com boa repetibilidade experimental. O GC-MS, empregado no tempo de 45 min, forneceu evidência complementar da tendência de redução observada por UV-Vis; contudo, como as determinações foram realizadas sem réplicas, seus resultados devem ser interpretados como confirmação qualitativa e não como base para inferência estatística.

Em conjunto, os resultados indicam que a associação entre ultrassom e telas metálicas de maior área pode ser uma estratégia promissora para intensificar a remoção de EE2 em água. Estudos futuros devem incluir replicatas por GC-MS, avaliação de recuperação e efeitos de matriz, identificação de produtos de transformação e ensaios de toxicidade. Além disso, o desenvolvimento de reatores ultrassônicos voltados à remoção de micropoluentes deve considerar, além da frequência e da temperatura, a geometria, a área superficial e a composição dos materiais inseridos no reator, visando maximizar a intensificação local do campo acústico.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (Processo: 405956/2021-5; número de bolsa 302545/2022-0/DT; 305744/2024-0/DT), Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado do Espírito Santo – FAPES (T.O. 757/2024; 1264/2024) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código Financeiro 001.

REFERÊNCIAS

- Adamou, P., Harkou, E., Villa, A., Constantinou, A., & Dimitratos, N. (2024). Ultrasonic reactor set-ups and applications: A review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 107, 106925. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.106925>
- Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W., Thomaidis, N. S., & Xu, J. (2017). Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 274-98. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>
- Alfonso-Muniozguren, P., Serna-Galvis, E. A., Bussemaker, M., Torres-Palma, R. A., & Lee, J. (2021). A review on pharmaceuticals removal from waters by single and combined biological, membrane filtration and ultrasound systems. *Ultrasonics Sonochemistry*, 76, 105656. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105656>
- Almazrouei, B., Islayem, D., Alskafi, F., Catacutan, M. K., Amna, R., Nasrat, S., ... & Yildiz, I. (2023). Steroid hormones in wastewater: Sources, treatments, environmental risks, and regulations. *Emerging Contaminants*, 9(2), 100210. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2023.100210>
- Andaluri, G., Rokhina, E. V., & Suri, R. P. (2012). Evaluation of relative importance of ultrasound reactor parameters for the removal of estrogen hormones in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(4), 953-8. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.12.005>
- AOAC International. (2016). Appendix F: Guidelines for standard method performance requirements. In *Official methods of analysis of AOAC International* (20th ed., pp. 1-18). http://www.eoma.aoac.org/app_f.pdf
- Aziz, K. S. & Qader, H. A. (2024). Derivative spectrophotometric method for simultaneous determination of ascorbic acid and folic acid in the pharmaceutical formulation; Comparative greenness assessment. *Green Analytical Chemistry*, 11, 100157. <https://doi.org/10.1016/j.greeac.2024.100157>
- Boahen, E., Owusu, L., & Adjei-Anim, S. O. (2025). A comprehensive review of emerging environmental contaminants of global concern. *Discover Environment*, 3(1), 144. <https://doi.org/10.1007/s44274-025-00259-x>
- Capocelli, M., Joyce, E., Lancia, A., Mason, T. J., Musmarra, D., & Prisciandaro, M. (2012). Sonochemical degradation of estradiols: Incidence of ultrasonic frequency. *Chemical Engineering Journal*, 210, 9-17. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.084>
- Chafi, S. & Ballesteros, E. (2022). A sensitive, robust method for determining natural and synthetic hormones in surface and wastewaters by continuous solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(35), 53619-32. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19577-1>
- Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., & Morin-Crini, N. (2019). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 195-213. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>
- Devos, C., Bampouli, A., Brozzi, E., Stefanidis, G. D., Dusselier, M., Van Gerven, T., & Kuhn, S. (2025). Ultrasound mechanisms and their effect on solid synthesis and processing: A review. *Chemical Society Reviews*, 54(1), 85-115. <https://doi.org/10.1039/D4CS00148F>
- Dong, Z., Delacour, C., McCarogher, K., Udepurkar, A. P., & Kuhn, S. (2020). Continuous ultrasonic reactors: design, mechanism and application. *Materials*, 13(2), 344. <https://doi.org/10.3390/ma13020344>
- Fredj, S. B., Nobbs, J., Tizaoui, C., & Monser, L. (2015). Removal of estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), and 17 α -ethinylestradiol (EE2) from wastewater by liquid-liquid extraction. *Chemical Engineering Journal*, 262, 417-26. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.007>
- Frontistis, Z. & Mantzavinos, D. (2012). Sonodegradation of 17 α -ethinylestradiol in environmentally relevant matrices: laboratory-scale kinetic studies. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(1), 77-84. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.06.016>
- Fu, H., Suri, R. P., Chimchirian, R. F., Helmig, E., & Constable, R. (2007). Ultrasound-induced destruction of low levels of estrogen hormones in aqueous solutions. *Environmental Science & Technology*, 41(16), 5869-74. <https://doi.org/10.1021/es0703372>
- Fuente-Ballesteros, A., Ares, A. M., & Bernal, J. (2025). Paving the way towards green contaminant analysis: strategies and considerations for sustainable analytical chemistry. *Green Analytical Chemistry*, 12, 100221. <https://doi.org/10.1016/j.greeac.2025.100221>
- Ghosh, S. & Sahu, M. (2024). Ultrasound for the degradation of endocrine-disrupting compounds in aqueous solution: a review on mechanisms, influence of operating parameters and cost estimation. *Chemosphere*, 349, 140864. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140864>
- Goris, Q., Bampouli, A., Noorul Hussain, M., Louisnard, O., Stefanidis, G. D., & Van Gerven, T. (2025). A new strategy for modelling sonochemical reactors: coupling of the non-linear Louisnard model with mass and heat transport equations with applications to cavitating viscous fluids. *Ultrasonics sonochemistry*, 112, 107114. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.107114>
- Gupta, D., Bhardwaj, S., Sethi, S., Pramanik, S., Das, D. K., Kumar, R., & Vashistha, V. K. (2022). Simultaneous spectrophotometric determination of drug components from their dosage formulations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and*

- Biomolecular Spectroscopy*, 270, 120819. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120819>
- Guo, Y., Liu, C., Ye, R., & Duan, Q. (2020). Advances on water quality detection by UV-Vis spectroscopy. *Applied Sciences*, 10(19), 6874. <https://doi.org/10.3390/app10196874>
- Hollerova, A., Peskova, N., Weiserova, Z., Hodkovicova, N., Marsalek, P., Tichy, F., & Blahova, J. (2025). Dietary exposure to 17 α -ethynylestradiol negatively affects reproduction and health parameters of zebrafish (*Danio rerio*). *Journal of Fish Biology*, 106(6), 1831-44. <https://doi.org/10.1111/jfb.16065>
- Karpińska, J. (2004). Derivative spectrophotometry-Recent applications and directions of developments. *Talanta*, 64(4), 801-22. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.03.060>
- Kheirandish, S., Ghaedi, M., Dashtian, K., Jannesar, R., Montazerzohori, M., Pourebrahim, F., & Zare, M. A. (2017). Simultaneous removal of Cd(II), Ni(II), Pb(II) and Cu(II) ions via their complexation with HBANSA based on a combined ultrasound-assisted and cloud point adsorption method using CSG-BiPO₄/FePO₄ as novel adsorbent: FAAS detection and optimization process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 500, 241-52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.070>
- Kim, S., et al. (2017). Evaluation of performance with small and scale-up rotating and flat reactors: photocatalytic degradation of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynyl estradiol under solar irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 336, 21-32. <https://doi.org.ez43.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.jhazmat.2017.04.047>
- Klein, M., Teutenberg, T., Schmidt, T. C., & Tuerk, J. (2025). Endocrine disrupting chemicals in freshwater environments - Chapter 16. In D. Barceló & Y. Pico (Eds.), *Sample Handling and Trace Analysis of Pollutants (Second Edition) Innovations to Determine Organic Contaminants*. pp. 507-62. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85601-0.00012-6>
- Klingelhöfer, D., Braun, M., Dröge, J., Brüggmann, D., & Groneberg, D. A. (2025). Global research on endocrine disruptors as emerging hazards for human health and the environment. *Frontiers in Endocrinology*, 16, 1561711. <https://doi.org/10.3389/fendo.2025.1561711>
- Kumar, M., Sridharan, S., Sawarkar, A. D., Shakeel, A., Anerao, P., Mannina, G., & Pandey, A. (2023). Current research trends on emerging contaminants pharmaceutical and personal care products (PPCPs): a comprehensive review. *Science of the Total Environment*, 859, 160031. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160031>
- Lalik, A., Szreder, J., Grymel, M., Żabczyński, S., Bajkacz, S., Pielok, M., & Wawrzekiewicz-Jałowicka, A. (2025). Estrogens and progestogens in environmental waters: Analytical chemistry and biosensing perspectives on methods, challenges, and trends. *Analytical Chemistry*, 97(16), 8654-83. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.4c06796>
- Laurenson, J. P., Bloom, R. A., Page, S., & Sadrieh, N. (2014). Ethinyl estradiol and other human pharmaceutical estrogens in the aquatic environment: a review of recent risk assessment data. *The AAPS Journal*, 16(2), 299-310. <https://doi.org/10.1208/s12248-014-9561-3>
- Letsoalo, M. R., Sithole, T., Mufamadi, S., Mazhandu, Z., Sillanpaa, M., Kaushik, A., & Mashifana, T. (2023). Efficient detection and treatment of pharmaceutical contaminants to produce clean water for better health and environmental safety. *Journal of Cleaner Production*, 387, 135798. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135798>
- Li, C., Wei, Y., Zhang, S., & Tan, W. (2020). Advanced methods to analyze steroid estrogens in environmental samples. *Environmental Chemistry Letters*, 18(3), 543-59. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00961-2>
- Liu, T., Aniagor, C. O., Ejimofor, M. I., Menkiti, M. C., Tang, K. H. D., Chin, B. L. F., & Yap, P. S. (2023). Technologies for removing pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from aqueous solutions: Recent advances, performances, challenges and recommendations for improvements. *Journal of Molecular Liquids*, 374, 121144. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121144>
- Mendez, A. S., Deconto, L., & Garcia, C. V. (2010). UV derivative spectrophotometric method for determination of estradiol valerate in tablets. *Química Nova*, 33(4), 981-3. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000400040>
- Merlo, F., Profumo, A., & Speltini, A. (2023). Sample treatment for the determination of steroid hormone contaminants in water samples: analytical greenness assessment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 169, 117393. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117393>
- Meroni, D., Djellabi, R., Ashokkumar, M., Bianchi, C. L., & Boffito, D. C. (2022). Sonoprocessing: from concepts to large-scale reactors. *Chemical Reviews*, 122(3), 3219-58. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00438>
- Merouani, S., Dehane, A., & Hamdaoui, O. (2024). Ultrasonic decomposition of endocrine-disrupting compounds: a review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 110, 107026. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.107026>
- Mierez, J., AlTammar, M. J., Alruwaili, K. M., & Alfaraj, R. T. (2024). Recent advances of ultrasound applications in the oil and gas industry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 103, 106767. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2024.106767>
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and

- wastewater treatment: a critical review. *Water Research*, 139, 118-31. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>
- Mosharaf, M. K., Gomes, R. L., Cook, S., Alam, M. S., & Rasmussen, A. (2024). Wastewater reuse and pharmaceutical pollution in agriculture: uptake, transport, accumulation and metabolism of pharmaceutical pollutants within plants. *Chemosphere*, 364, 143055. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.143055>
- Murray, J., Doherty, D., Nathwani, S., Gaspar, V. I., Slattery, C., Cassidy, H., & McMorrow, T. (2026). Advances in experimental models for endocrine-disrupting chemical research across key biological outcomes. *Current Opinion in Endocrine and Metabolic Research*, 100609. <https://doi.org/10.1016/j.coemr.2026.100609>
- Negrís, L., Santos, H. N., Picoloto, R. S., Alves, F. E., Flores, E. M., Santos, M. F., & Vicente, M. A. (2022). Ultrasound-assisted adsorption on porous ceramic for removal of iron in water. *Environmental Technology*, 43(8), 1211-24. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1822923>
- Nejedly, T. & Klimes, J. (2017). A model of natural degradation of 17 α -ethinylestradiol in surface water and identification of degradation products by GC-MS. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(29), 23196-206. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9743-5>
- Parmar, A. & Sharma, S. (2016). Derivative UV-Vis absorption spectra as an invigorated spectrophotometric method for spectral resolution and quantitative analysis: theoretical aspects and analytical applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 77, 44-53. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.12.004>
- Peck, M., Gibson, R. W., Kortenkamp, A., & Hill, E. M. (2004). Sediments are major sinks of steroidal estrogens in two United Kingdom rivers. *Environmental toxicology and chemistry*, 23(4), 945-52. <https://doi.org/10.1897/03-41>
- Peterson, D. R., Seemann, F., Wan, M. T., Ye, R. R., Chen, L., Lai, K. P., & Au, D. W. (2023). Multigenerational impacts of EE2 on reproductive fitness and immune competence of marine medaka. *Aquatic Toxicology*, 260, 106584. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2023.106584>
- Piosik, M., Antos, J., Zembruska, J., Ginter-Kramarczyk, D., & Kruszelnicka, I. (2025). Determination of environmental estrogens (2018-2024): greener extraction and integrated workflows for water, wastewater and solid matrices aligned with regulatory monitoring needs. *Chemosphere*, 393, 144761. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2025.144761>
- Ponnuchamy, M., Kapoor, A., Pakkirisamy, B., Sivaraman, P., & Ramasamy, K. (2020). Optimization, equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorptive remediation of phenol onto natural guava leaf powder. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(17), 20576-97. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07145-z>
- Ponnuchamy, M., Kapoor, A., Senthil Kumar, P., Vo, D. V. N., Balakrishnan, A., Mariam Jacob, M., & Sivaraman, P. (2021). Sustainable adsorbents for the removal of pesticides from water: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3), 2425-63. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01183-1>
- Prempeh, N. Y. A., Nunekpeku, X., Murugesan, A., & Li, H. (2025). Ultrasound in the food industry: Mechanisms and applications for non-invasive texture and quality analysis. *Foods*, 14(12), 2057. <https://doi.org/10.3390/foods14122057>
- Qiu, P., Park, B., Choi, J., Thokchom, B., Pandit, A. B., & Khim, J. (2018). A review on heterogeneous sonocatalyst for treatment of organic pollutants in aqueous phase based on catalytic mechanism. *Ultrasonics Sonochemistry*, 45, 29-49. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.03.003>
- Rathi, B. S., Kumar, P. S., & Vo, D. V. N. (2021). Critical review on hazardous pollutants in water environment: occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 797, 149134. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149134>
- Rocha, M. J. & Rocha, E. (2022). Synthetic progestins in waste and surface waters: concentrations, impacts and ecological risk. *Toxics*, 10(4), 163. <https://doi.org/10.3390/toxics10040163>
- Ronchi, R. P., Negrís, L., Melo, B. N., Pereira, L. S., Vicente, M. A., Flores, E. M., & Santos, M. D. F. P. (2021). Removal of oil from synthetic heavy crude oil-in-water emulsions by the association of glass Raschig rings and ultrasound. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 43(1), 22-32. <https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1813155>
- Rosales, A. P. & Escalante, K. E. (2024). The evolution of sonochemistry: From the beginnings to novel applications. *ChemPlusChem*, 89(6), e202300660. <https://doi.org/10.1002/cplu.202300660>
- Saikova, S., Nemkova, D., & Krolikov, A. (2026). Effect of experimental parameters on cavitation dose in ultrasonic baths via modified aluminum foil test. *Molecules*, 31(8), 1291. <https://doi.org/10.3390/molecules31081291>
- Sattar, M. A. & Laila, D. S. (2025). A review of ultrasound monitoring applications in agriculture. *Frontiers in Plant Science*, 16, 1620868. <https://doi.org/10.3389/fpls.2025.1620868>
- Shahid, M. K., Kashif, A., Raza, M., Aslam, N., Choi, Y., & Kim, J. (2021). A critical review of wastewater treatment using membrane filtration. *Desalination*,

- 516, 115158. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115158>
- Shen, L., Pang, S., Zhong, M., Sun, Y., Qayum, A., Liu, Y., & Ren, X. (2023). A comprehensive review of ultrasonic assisted extraction (UAE) for bioactive components: Principles, advantages, equipment, and combined technologies. *Ultrasonics Sonochemistry*, 101, 106646. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106646>
- Shi, S., Tian, N., Jin, Z., Liu, K., Huang, L., Tian, X., & Zhang, Y. (2026). Spectroscopic techniques and machine learning in food analysis: Bridging the gap between scientific research and international standards. *Journal of Molecular Structure*, 145943. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2026.145943>
- Sophia A. C. & Lima, E. C. (2018). Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 150, 1-17. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>
- Song, Y. & Feng, X. S. (2023). Sample preparation and analytical methods for steroid hormones in environmental and food samples: an update since 2012. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 53(1), 69-87. <https://doi.org/10.1080/10408347.2021.1936446>
- Suri, R. P., Andaluri, G., Abburi, S., & Velicu, M. (2008). Ultrasound assisted removal of estrogen hormones. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 109, 13-9. <https://doi.org/10.2495/WM080021>
- Suri, R. P., Singh, T. S., & Abburi, S. (2010). Influence of alkalinity and salinity on the sonochemical degradation of estrogen hormones in aqueous solution. *Environmental Science & Technology*, 44(4), 1373-9. <https://doi.org/10.1021/es9024595>
- Tang, Z., Liu, Z. H., Wang, H., Dang, Z., & Liu, Y. (2021). Occurrence and removal of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in municipal wastewater treatment plants: current status and challenges. *Chemosphere*, 271, 129551. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129551>
- Vieira, W. T., de Farias, M. B., Spaolonzi, M. P., da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2020). Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(4), 1113-43. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01000-1>
- Yao, Y., Pan, Y., & Liu, S. (2020). Power ultrasound and its applications: A state-of-the-art review. *Ultrasonics Sonochemistry*, 62, 104722. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104722>
- Zahmatkesh, S., Bokhari, A., Karimian, M., Zahra, M. M. A., Sillanpää, M., Panchal, H., & Rezakhani, Y. (2022). A comprehensive review of various approaches for treatment of tertiary wastewater with emerging contaminants: what do we know? *Environmental Monitoring and Assessment*, 194(12), 884. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10503-z>
- Zhang, L., Zhou, Q., Liu, J., Chang, N., Wan, L., & Chen, J. (2012). Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber. *Chemical Engineering Journal*, 185, 160-7. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.066>