

II- 309 – DETECÇÃO DE BISFENOL A EM AMOSTRAS DE EFLUENTE SANITÁRIO

Arlindo Soares Räder⁽¹⁾

Engenheiro Químico formado pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Mestre em Engenharia Química e Engenheiro de Segurança do Trabalho pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Responsável Técnico pelo tratamento de água e esgoto da COMUSA – Serviços de Água e Esgoto de Novo Hamburgo. Doutorando no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

Nathália Perotti⁽²⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista formada pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Mestranda no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS).

Luciana Paulo Gomes⁽³⁾

Engenheira Civil formada pela Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS). Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo (USP). Doutora em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela USP. Professora do PPGEC/UNISINOS.

Marcelo Oliveira Caetano⁽⁴⁾

Engenheiro Civil formado pela Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS). Engenheiro de Segurança do Trabalho, Mestre em Engenharia Civil: Gerenciamento de Resíduos e Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais pela UFRGS. Professor do PPGEC/UNISINOS.

Endereço⁽¹⁾: Av. Coronel Travassos, 287 – Bairro Rondônia – Novo Hamburgo – RS – Brasil – CEP 93.415-000 – Tel.: +55 (51) 3036 1124 – e-mail: arader@comusa.rs.gov.br

RESUMO

Micropoluentes se referem às substâncias e/ou compostos químicos presentes na faixa de concentração de $\mu\text{g.L}^{-1}$ (microgramas por litro) a pg.L^{-1} (picogramas por litro), ainda não regulados por legislação específica nas matrizes ambientais (ar, água, solo, sedimentos, efluentes, lodos). Incluem amplo espectro de compostos com grandes diferenças em suas principais propriedades físico-químicas (solubilidade, volatilidade, adsorvibilidade, absorvibilidade, biodegradabilidade, polaridade e estabilidade) que afetam seu comportamento e destino nas diferentes concepções de Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) (VERLICCHI *et al.*, 2010, MONTAGNER *et al.*, 2017, LUO *et al.*, 2014). Considerando as ETEs como uma das principais fontes de lançamentos de micropoluentes em corpos hídricos, o presente trabalho teve por objetivo realizar uma avaliação qualitativa da ocorrência de Bisfenol A (BPA), indicado como Desregulador Endócrino, em amostras de esgoto bruto coletadas na Estação de Tratamento de Esgoto Vila Palmeira (ETE VP), localizada no bairro Santo Afonso, Novo Hamburgo, RS, sob operação da COMUSA - Serviços de Água e Esgoto de Novo Hamburgo. A amostragem do esgoto bruto foi realizada em ponto único no mês de agosto de 2022. As amostras foram filtradas e submetidas à técnica Extração em Fase Sólida (EFS), seguida de análise em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada ao Espectrômetro de Massas (CLAE/EM). Os tempos de retenção do analito BPA foram comparados com trabalhos técnicos prévios. Os cromatogramas obtidos e a comparação dos tempos, demonstraram, qualitativamente, a presença de BPA na amostra de esgoto bruto.

PALAVRAS-CHAVE: Bisfenol A (BPA), desregulador endócrino (DE), cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas (CLAE/EM), efluente sanitário, micropoluentes.

INTRODUÇÃO

O 4,4-dihidroxi-2,2-difenil propano ou simplesmente Bisfenol A (sigla BPA) é um nome genérico dado a um grupo de difenilalcanos usado constantemente na produção de plásticos. É usado como monômero na produção de polímeros tipo policarbonato, resinas epóxi e resinas de poliestireno; está presente inclusive em

vernizes usados para revestimentos em embalagens de alimentos, garrafas plásticas, potes plásticos e utensílios (HUELSMANN *et al.*, 2020).

A exposição humana ao BPA se dá em hábitos diários, principalmente via oral, cutânea, mão-oral e outros mecanismos. A alimentação é a via mais importante pela qual a população em geral é exposta ao BPA, mas outras formas de exposição, como água potável e poeira do ar, também podem levar à exposição ao BPA (XING *et al.*, 2022).

Recentemente, o BPA foi identificado como um Desregulador Endócrino (DE), podendo interromper a função celular normal e agir como agonista de estrogênios, ou seja, imitando os hormônios do corpo, provocando danos à saúde humana (LIANG *et al.*, 2015). Essa ação foi investigada em diversos organismos, como por exemplo os peixes-zebra, em que a exposição ao BPA alterou os níveis de genes e hormônios envolvidos na reprodução, desenvolvimento e crescimento do peixe-zebra (LEE *et al.*, 2021). Em humanos, o BPA foi relatado na urina, amostras de sangue e outros fluidos biológicos, como líquido amniótico, líquido neonatal, placenta, sangue do cordão umbilical e leite materno, o que causa diversas patologias como câncer de mama em fases posteriores da vida (SHIVAM *et al.*, 2022).

Conforme os estudos realizados no Brasil e no mundo, o BPA foi detectado em amostras de água potável (JARDIM *et al.*, 2012, SCHMITT, 2021), o que abre possibilidades de discussões quanto à contaminação das matrizes ambientais e as vias de ocorrência e destino do BPA no ambiente. Diversos estudos afirmam que isso se dá, principalmente, pelos déficits nos serviços de coleta e tratamento de esgoto sanitário e de sistemas convencionais de tratamento em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) onde os produtos químicos são lançados em corpos hídricos (KUMAR *et al.*, 2022a), sendo considerados as fontes mais importante de poluição (GAO *et al.*, 2020).

Neste sentido, se faz importante monitorar as ETEs quanto à ocorrência de micropoluentes em geral, especialmente o BPA, com o intuito de avançar nas técnicas de detecção, assim como de remoção destes micropoluentes das matrizes ambientais.

OBJETIVO

Este estudo designa-se a verificar a ocorrência qualitativa de BPA em amostras de esgoto doméstico bruto, da Estação de Tratamento de Esgotos Vila Palmeira (ETE VP), localizada no bairro Santo Afonso, Novo Hamburgo, Rio Grande do Sul, Brasil.

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostragem do esgoto bruto foi realizada em um único ponto de coleta, no mês de agosto de 2022, na ETE VP no município de Novo Hamburgo, RS, e de abrangência territorial da Bacia Hidrográfica do Rio dos Sinos.

A ETE VP foi projetada para receber e tratar o esgoto doméstico de aproximadamente 5.411 habitantes, moradores da Vila Palmeira, com vazão média de projeto da ordem de $12\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$, vazão atual da ordem de $3\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$. O processo de tratamento de esgoto é constituído de pré-tratamento (gradeamento manual, peneira rotativa autolimpante, calha Parshall com sensor ultrassônico de vazão, removedor automático de espuma), dois reatores biológicos do tipo *Moving Bed Biofilm Reactor* (MBBR) em série, tratamento físico-químico com dois floculadores mecanizados em série (onde são adicionadas soluções líquidas de policloreto de alumínio (PAC) e polímero catiônico), um decantador de alta taxa e desinfecção física por lâmpadas de radiação ultravioleta. A ETE VP apresenta um digestor anaeróbio de lodo e um tanque de lodo digerido que alimenta uma centrífuga para processamento e desidratação do lodo gerado no processo de tratamento e sistema elétrico para permitir a queima do biogás gerado. Trata-se de uma ETE completa, prevendo o tratamento das

fases líquida (efluente sanitário), sólida (lodos gerados no processo) e gasosa (biogás), sendo inaugurada a sua operação no segundo semestre de 2021. Vazão atual da ordem de 3 L.s⁻¹.

No preparo das amostras em duplicata, por se tratar de amostras de esgoto sanitário no estado bruto, foi necessário efetuar a filtração antes da técnica de Extração em Fase Sólida (EFS) ou *Solid Phase Extraction* (SPE) para concentração do analito (BPA). Para tanto, utilizaram-se filtros comuns para a remoção de excesso de sólidos e filtro de fibra de vidro com abertura de poro de 0,45µm. Posteriormente, na EFS foram utilizados cartuchos C₁₈ de fase reversa (Silicycle), contendo 500 mg de fase sólida (sorvente) e um volume de 6 mL.

A determinação qualitativa do BPA foi realizada por meio de Cromatografia Líquida 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 de fase estacionária, utilizada no modo fase reversa, foi Zorbax XDB-C18 (150 mm x 5 mm e tamanho de partícula de 0,45 µm), formando o sistema denominado CLAE/EM.

A condição cromatográfica foi baseada no método de gradiente de acordo com a Tabela 1, com fase móvel hidróxido de amônio e metanol grau *High-Performance Liquid Chromatography* (HPLC) e volume de injeção 10µL. 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 10L.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.

Tabela 1: Gradiente de eluição do BPA.

Tempo	% 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: Schmitt (2021).

RESULTADOS OBTIDOS

Os cromatogramas obtidos para a injeção das amostras de esgoto bruto em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência, associado a um detector de Espectro de Massas (MS) *single quadrupolo* é apresentado na Figura 1 e as áreas dos picos de BPA obtidos são apresentadas na Tabela 2.

O tempo de retenção do BPA, em minutos, ocorreu nos tempos 9,226 e 9,212, nas replicatas analisadas à época.

Este tempo de retenção foi obtido por SCHMITT (2021), quando identificou BPA em amostras de esgoto sanitário na ETE de uma instituição localizada na região metropolitana de Porto Alegre, cuja metodologia foi utilizada neste estudo (ETE da UNISINOS).

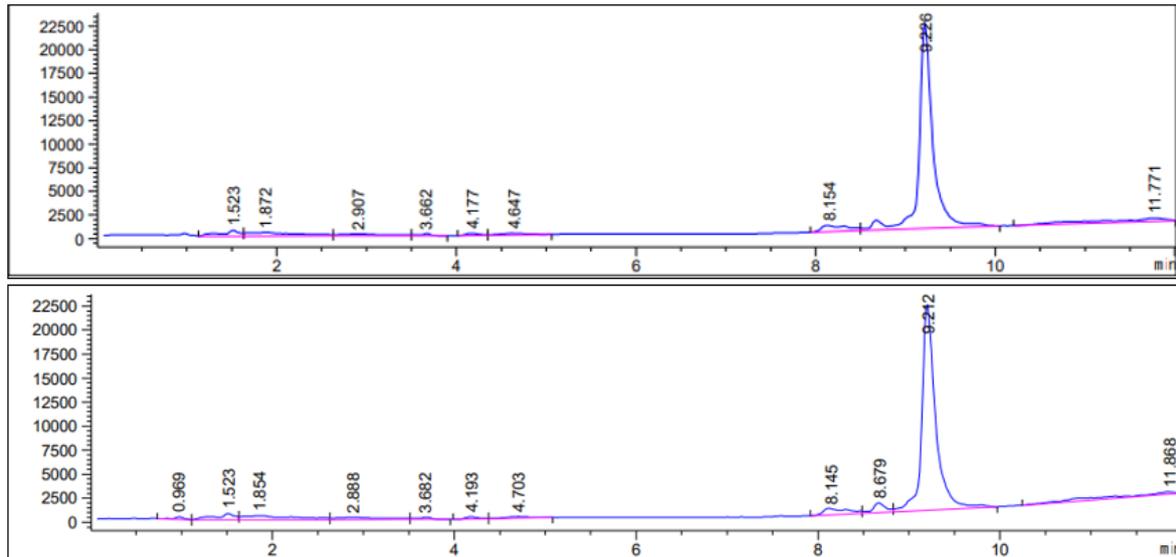


Figura 1: Cromatogramas obtidos na injeção das amostras no sistema CLAE/EM. Fonte: os autores (2022).

Tabela 2: Área do pico do analito presente no esgoto bruto.

Amostra	Área
EG-1	2,27281e ⁵
EG-2	2,36945e ⁵

Fonte: os autores (2022).

ANÁLISE DOS RESULTADOS

O BPA é um dos compostos mais estudados em matrizes ambientais e sua detecção em amostras de esgoto bruto já foi relatada por diversos autores, em todo o mundo (JARDIM, 2012; SCHMITT, 2021). Assim, a comprovação de que o esgoto bruto e as ETEs são uma das principais rotas de contaminação de corpos hídricos e, conseqüentemente de contato com os seres humanos, é demonstrada nas pesquisas realizadas, assim como neste estudo.

Por exemplo, entre os estudos realizados na Bacia do Rio dos Sinos – RS, SCHMITT (2021) e PETEFFI *et al.* (2019) identificaram BPA nas águas do Rio dos Sinos, principal curso d'água da bacia hidrográfica e em seus tributários, que recebem despejos de efluentes industriais e domésticos. O padrão de distribuição de BPA na Bacia Hidrográfica indicou que a principal fonte de origem é o setor industrial (PETEFFI *et al.*, 2019).

As concentrações de BPA em esgoto bruto variam entre 55,7 a 308,8ng.L⁻¹, conforme especificado por Montagner *et al.* (2017). Em contrapartida, FROEHNER *et al.* (2012) detectaram BPA em ETEs do município de Curitiba, PR, na ordem de 1.290 a 84.110ng.L⁻¹, durante o monitoramento entre maio e dezembro de 2009. Os locais selecionados para o estudo foram, principalmente aqueles onde as produções domésticas e industriais eram encontradas em pequenas proporções.

Nas mesmas condições cromatográficas aplicadas neste estudo, SCHMITT (2021) detectou e quantificou a concentração de BPA em amostras de esgoto bruto na ETE de instituição de município da região metropolitana de Porto Alegre, durante o período de pandemia do vírus SARS-CoV-2. A área dos picos cromatográficos do BPA foi, em média, 3,6130e⁵ e, após calculados na curva de calibração (R² = 0,99), as concentrações encontradas variaram entre 279,10 a 1.412,46ng.L⁻¹.

CONCLUSÕES

Embora seja relativamente recente o olhar sobre os micropoluentes, a presença destes no meio ambiente (matrizes ambientais ar, água, solo, sedimentos, sedimentos marinhos em regiões costeiras, lodos, efluentes) e na vida aquática representa um risco potencial à saúde humana e à vida em geral. Conforme as rotas de contaminação e exposição humana aos micropoluentes proposta pelos pesquisadores da área, os esgotos domésticos, industriais, hospitalares, representam uma relevante fonte de introdução destes nos mananciais e fontes de água destinadas ao consumo humano. Alguns micropoluentes são considerados desreguladores endócrinos, tais como o BPA, objeto de pesquisa do presente trabalho. O BPA não existe naturalmente no meio ambiente, sendo introduzido artificialmente no meio ambiente, devido à atividade antrópica, demonstrando a importância do seu monitoramento contínuo.

Neste trabalho, o BPA foi detectado no esgoto bruto de uma ETE que, possivelmente não atingirá a eficiência necessária para eliminação do Desregulador Endócrino no esgoto tratado, sendo que este poderá ser lançado nas águas superficiais da Bacia do Rio dos Sinos, o que indica a contaminação da Bacia Hidrográfica, conforme já mencionado em demais estudos. Destaca-se que, por norma técnica, as ETEs são atualmente projetadas para remoção de parâmetros convencionais do tipo DBO, DQO, nitrogênio, fósforo, série de sólidos, os quais estão presentes nos efluentes na ordem de mg.L^{-1} (miligramas por litro), bem como coliformes totais e *Escherichia coli*; e que os micropoluentes, assim denominados, por poderem estar presentes nos efluentes na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ (microgramas por litro) a pg.L^{-1} (picogramas por litro) e, por esse motivo, serem mais difíceis de ser detectados e de ser realizada a análise de risco, até podem ser removidos (total ou parcialmente) por consequência do processo de tratamento adotado e não por premissa do projeto.

O preparo (processamento adequado) das amostras para permitir a detecção do BPA e dos micropoluentes é muito importante, sendo algo trabalhoso e oneroso (muitas vezes), bem como os equipamentos e reagentes químicos são de custo relativamente elevados (grau HPLC).

Isso implica que pesquisas ainda precisam ser desenvolvidas no sentido de simplificar as metodologias para detecção de BPA ou tentar encontrar correlações válidas e confiáveis entre a presença ou remoção de BPA paralelamente quando se compara a presença ou remoção de parâmetros convencionais normalmente monitorados no meio ambiente e nas Estações de Tratamento de Esgoto, tais como DBO, DQO, carga nitrogenada, série de sólidos, etc.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à COMUSA – Serviços de Água e Esgoto de Novo Hamburgo pela disponibilização das amostras de esgoto bruto da ETE Vila Palmeira. Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FROEHLER, S. *et al.* Removal Capacity of Caffeine, Hormones, and Bisphenol by Aerobic and Anaerobic Sewage Treatment. [s. l.], 2012.
2. GAO, Q. *et al.* Environmental antibiotics drives the genetic functions of resistome dynamics. **Environment International**, [s. l.], v. 135, p. 105398, 2020.
3. HUELSMANN, R. *et al.* A Simple and Effective Liquid-Liquid-Liquid Microextraction Method with Ultraviolet Spectrophotometric Detection for the Determination of Bisphenol A in Aqueous Matrices and Plastic Leachates. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 8, p. 1575-1584, 2020. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).
4. JARDIM, W. F. *et al.* An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 84, p. 3-8, jan. 2012. Elsevier BV..
5. KUMAR, R. *et al.* A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal

- technologies. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, [s. l.], v. 6, p. 100219, 2022.
6. LEE, J. *et al.* Systematic review of exposure to bisphenol a alternatives and its effects on reproduction and thyroid endocrine system in zebrafish. **Applied Sciences (Switzerland)**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 1–24, 2021.
 7. 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, 2015.
 8. LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473-474, p. 619–641, 2014.
 9. MONTAGNER, C. C. *et al.* 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.
 10. 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. 712–712, 2019.
 11. SCHMITT, G. T. **Investigação da presença de 17B-estradiol, bisfenol e cafeína em água e esgoto em São Leopoldo-RS**. 2021. 283 f. [s. l.], 2021.
 12. SHIVAM, V. *et al.* Genomic approach to identify association of environmental bisphenol-A (BPA) in daily use plastics as molecular disruptors in breast cancer. **Human Gene**, [s. l.], v. 32, p. 101026, 2022.
 13. VERLICCHI, P.; GALLETI, A.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. *Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment Options*. **Journal of Hydrology**, (2010), 389 (3-4), 416 – 428.
 14. XING, J. *et al.* A critical review of presence, removal and potential impacts of endocrine disruptors bisphenol A. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, [s. l.], v. 254, p. 109275, 2022.