



ANÁLISE DE MUTLIRESÍDUOS DE BISFENÓIS EM ÁGUAS SUPERFICIAIS DE MARINGÁ-PR

Ana Paula de Sá Ferreira Martins ¹, Vanessa Vieira Mendes ², Giulia Boito Reyes ³, José Eduardo Gonçalves ^{4,5}

¹Academica do Curso de BiomedicinaPedagogia, Campus Maringá-PR, Universidade Cesumar - UNICESUMAR. Bolsista Fundação Araucária. ferreira.ana.paula.sa.martins@gmail.com

²Academica do Curso de Biomedicina, Campus Maringá-PR, Universidade Cesumar - UNICESUMAR. vanessaviieirah@gmail.com

³Mestranda do Curso de Pós Graduação em Tecnologias Limpas, Campus Maringá-PR, Universidade Cesumar – UNICESUMAR. Bolsista Fundação Araucária. giuliaboito18@gmail.com

⁴Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas, Centro Universitário de Maringá – UNICESUMAR, Maringá-PR, Brasil.

⁵Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação – ICETI, Maringá-PR, Brasil.

RESUMO

A contaminação por bisfenóis e análogos em águas superficiais representa uma ameaça crescente à saúde ambiental e humana, especialmente em contextos urbanos e rurais com intensa atividade antrópica. Os bisfenóis, amplamente utilizados na produção de plásticos, são reconhecidos como perturbadores endócrinos, capazes de alterar funções biológicas em organismos aquáticos e, potencialmente, em populações humanas expostas. Combinados aos efeitos das mudanças climáticas, esses contaminantes ampliam os desafios para a manutenção da qualidade dos recursos hídricos e da biodiversidade. O objetivo deste projeto será monitorar a presença de bisfenóis e seus análogos em corpos hídricos localizados em Maringá-PR. Amostras de água e peixes serão coletadas em diferentes pontos em corpos de água lóticos na cidade de Maringá (Zona urbana e rural), analisando as características química por GC-MS e LC-MS/MS. Paralelamente, será realizada a avaliação de danos histológicos em peixes, verificando a ocorrência de intersexualidade e a presença de nano plásticos nos organismos. O estudo também contempla a modelagem de cenários de mudanças climáticas e seus impactos na distribuição de espécies aquáticas, utilizando algoritmos preditivos para mapear áreas de adequabilidade. Os resultados poderão fortalecer a pesquisa em ciências ambientais, contribuir para a saúde e qualidade de vida da população, bem como poderão subsidiar a formulação de políticas públicas e práticas de manejo ambiental, promovendo a conservação dos recursos hídricos e a sustentabilidade regional.

PALAVRAS-CHAVE: Análise Química; Disruptor Endócrino; GC-MS e LC-MS/MS.

1 INTRODUÇÃO

Os resíduos plásticos derivados dos insumos plásticos produzidos pelas indústrias são gradualmente transformados pelas intemperes climáticas em fragmentados microscópicos, microplásticos e nanoplásticos, os quais apresentam alto poder de propagação, tanto pela água quanto pela atmosfera (Song et al., 2017; Horton; Barnes, 2020; Akanyange et al., 2021; Jehanno et al., 2022).

Estudos demonstram que esses resíduos possuem alta penetrabilidade em órgãos como pulmões e intestino, e em células como pneumócitos e enterócitos, sendo reconhecidos como elementos estranhos que estimulam a resposta imune e o estresse oxidativo (Banerjee et al., 2021; Li et al., 2022; Deloid et al., 2021; Yang et al., 2021; Weber et al., 2022; Zhang et al., 2022; Wang, 2022).

Há registros sobre os efeitos da exposição de resíduos plásticos em animais aquáticos e terrestres, como gastrotoxicidade, hepatotoxicidade, cardiotoxicidade e gonadotoxicidade (Sun et al., 2021a ; Sun et al., 2021b; Cheng et al., 2022; Wang et al., 2022). E modelos de cultivo in vitro de células humanas, revelam que a exposição aos resíduos plásticos causa sérios efeitos inflamatórios e de estresse oxidativo, capazes de culminar com morte celular; o que alerta a comunidade científica quanto às ameaças saúde humana (Poma et al., 2019; Dang et al. 2020).



Ademais, os bisfenóis e seus análogos são substâncias perturbadoras do sistema endócrino de grande prevalência em águas superficiais e subterrâneas, pois são amplamente usados na produção de diferentes tipos de plásticos presentes no cotidiano da população e por isso adentram nos corpos d'água por meio de dejetos domésticos, estações de tratamento de esgoto, efluentes industriais, águas pluviais, estuários e transporte fluvial, escoamento superficial, correntes de vento e práticas de descarte (Geyer et al., 2017; Kosuth et al., 2018).

Diante da importância da água doce para sobrevivência, qualquer risco à sua pureza imprime elevada preocupação. No entanto, a maioria dos estudos sobre contaminação plástica compreendem aos efeitos no ambiente marinho, com pouca atenção aos corpos d'água doce (Blettler et al., 2018). Em vista das implicações que a presença da poluição plástica gera nesses ambientes aquáticos, o monitoramento destes resíduos é fundamental para o gerenciamento dos riscos ambientais e de saúde

As investigações iniciais em águas doces mostram que a presença de resíduos plásticos é tão significativa quanto em ambientes marinhos (Dris et al., 2015; Mitchell et al., 2021). E reconhecendo que corpos hidrográficos formam sistemas naturais complexos, integrando aspectos físicos, biológicos e socioeconômicos, a presença de resíduos plásticos pode comprometer o equilíbrio ecológico, tornando essencial o estudo da poluição plástica nesses ambientes.

Desse modo o estudo desses componentes em corpos hídricos das áreas urbana e rural da cidade de Maringá-PR, se justifica visto que esta é a terceira maior cidade do Estado do Paraná, apresenta área de 487,9 km² e uma população de, aproximadamente, 410.000 habitantes (IBGE, 2022).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 ÁREA DE ESTUDO

Os pontos de amostragem do presente trabalho serão distribuídos no perímetro do Município de Maringá-PR de acordo com o nível de interferência antrópica, no rio Pirapó próximo ao ponto de captação para a estação de tratamento de água de Maringá (23°19'40.4"S 51°50'44.8"W), no Córrego Moscados (-23.452836, -51.926921), no Ribeirão Morangueiro (-23.386036, -51.893088 e -23.364132, -51.882460) e no Ribeirão Maringá (-23.379075, -51.970872).

2.2 AMOSTRAS E COLETAS

As amostras de água e peixe serão obtidas dos pontos de coleta pré-estabelecidos na bacia do rio Pirapó. Serão coletados 3 litros de água por ponto de coleta, a uma profundidade de no mínimo 10 cm, contra a corrente, em frascos esterilizados de 1 litro cada, totalizando 3 frascos por ponto, além dos peixes, entre os anos de 2025 e 2027, nas quatro estações de cada ano, em seguida as mesmas serão armazenadas em freezer para não sofrerem degradação até o momento da extração e análise. De acordo com o perfil das amostras, será analisada sua composição química e possíveis substâncias adicionadas a sua matriz.

2.3 REAGENTES, SOLVENTES E PADRÕES

Todos os padrões, solventes e reagentes utilizados no trabalho serão de grau HPLC. A água ultrapurificada será obtida, a partir do sistema de ultra purificação Satorius Arium® Mini Ultrapure Water System. Os padrões de bisfenóis utilizados no desenvolvimento analítico serão adquiridos da Merck.



Para as análises de bisfenol, serão avaliados os bisfenóis: bisfenol A (BPA), bisfenol B (BPB), bisfenol C (BFC), bisfenol E (BPE), bisfenol F (BPF), bisfenol P (BPP), bisfenol S (BPS), bisfenol Z (BPZ), bisfenol AF (BPAF), bisfenol AP (BPAP), éteres diglicidílicos de bisfenol [bisfenol F diglicidil éter (BFDGE), bisfenol A diglicidil éter (BADGE)] e seus derivados [BADGE·2H₂O, BADGE·H₂O, BADGE·HCl·H₂O, BADGE·HCl, BADGE·2HCl e BFDGE·2HCl] (Aldrich, 98%) Na análise serão preparados solução estoque na concentração de 102 mg L⁻¹ e suas respectivas soluções de trabalho na concentração de 1,0 mg L⁻¹ em solução metanólica 10% (Merck, 99%).

2.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MICROBIOLÓGICA DAS AMOSTRAS DE ÁGUA

As características físico-químicas das amostras de água coletadas nos corpos hídricos a serem estudados, tais como, pH, temperatura, condutividade, turbidez, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos, porcentagem de salinidade e potencial de oxidação e redução, serão obtidos por meio da sonda multiparâmetros de qualidade de água (Horiba U-50).

As concentrações de nitrogênio total, fósforo total, clorofila, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), coliformes totais e termotolerantes serão realizados no Laboratório Interdisciplinar de Análises Biológicas e Químicas (LIABQ), aplicando-se os métodos estabelecidos no Standard methods for the examination of water and wastewater (APHA, 2012).

2.5 MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE RESÍDUOS DE BISFENOL E ANÁLOGO EM ÁGUAS POR GC-MS E LC-MS/MS

A extração de cada amostra de água será realizada através dos cartuchos de extração em fase sólida SPE (SPE do inglês, Solid Phase Extraction) ABS Elut Nexus (60 mg / 3 mL – Agilent) para os pesticidas e Nexus WCX (60 mg/3 mL - Agilent) para os bisfenóis com fluxo de 10 mL min⁻¹, após a adsorção dos pesticidas e bisfenóis, o cartucho será lavado com 10 mL de água ultrapurificada, seguido de secagem do cartucho sob vácuo, por 20 min, para eliminar traços de água e a eluição dos compostos será realizada com 3 mL de acetato de etila, seguido de eluição com 3 mL de diclorometano. As alíquotas finais serão combinadas, concentradas por fluxo de nitrogênio (N₂) à secura e ressuspendido para um vial de 2 mL com diclorometano para, em seguida, ser submetidas à análise por GC-MS.

Para a análise de LC-MS/MS, as amostras serão ressuspendidas em solução de metanol:água com 5 mmol de acetato de amônio e transferidos para um vial de 2 mL. O fator de concentração para as amostras de água deverá ser de 500, como estabelecido pelo método aplicado no Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR (APHA, 2012).

2.6 MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE RESÍDUOS DE BISFENOL E ANÁLOGO EM PEIXES POR GC-MS E LC-MS/MS

Após o preparo das amostras de peixes com a separação da brânquia, musculo e fígado, será utilizado o método QuEChERS, em triplicata, adicionando 10 g de amostra (peixe ou sedimento) em um tubo Falcon contendo 4 g de MgSO₄, 1g de NaCl e 15 mL de acetonitrila. As amostras serão agitadas vigorosamente por 5 min em vórtex, 30 min em banho ultrassom, e centrifugadas a 4.000 rpm por 10 min. O sobrenadante será transferido para outro tubo contendo 25 mg de PSA, 50 mg de C18 e 150 mg de MgSO₄, agitados por 5 min e centrifugados por 10 min a 4.000 rpm. O sobrenadante será novamente separado, evaporado em temperatura ambiente até obter 1,5 mL, acondicionado em vial e submetido as análises cromatográficas por GC-MS e LC-MS/MS.



2.7 DERIVATIZAÇÃO

Para a derivatização 50 µL de DMF e 50 µL de BSTFA+1% TMCS serão adicionados sequencialmente aos análogos de bisfenóis padrão e seus derivados. O tubo será firmemente tampado, misturado e aquecido em estufa de temperatura ajustável a 80°C por 1 hora. Após a derivatização, o tubo será naturalmente resfriado à temperatura ambiente e seco sob uma leve corrente de nitrogênio. Finalmente, 1 mL de EtAc (acetato de etila) será adicionado, então o tubo será bem misturado e a solução de EtAc será transferida para um frasco âmbar de 2 mL para análise GC-MS.

3 RESULTADOS ESPERADOS

A pesquisa busca aprofundar o conhecimento sobre os disruptores endócrinos, bisfenol e seus análogos, identificando e quantificando essas substâncias em corpos hídricos da região de Maringá-PR, destacando a relevância dos efeitos desses compostos na biota aquática, e avaliando os impactos provocados à fauna e flora locais, o que, por consequência, afeta a qualidade de vida da população.

A partir desses dados, espera-se possibilitar o desenvolvimento de ações educativas e preventivas, além de estratégias de remediação e uso racional, com o objetivo de minimizar os impactos ambientais e promover um ambiente mais saudável. Os resultados também poderão ser incorporados a programas de extensão, incentivando a participação ativa da comunidade na conservação dos recursos hídricos e na promoção da saúde pública.

REFERÊNCIAS

ALABI, A.; CABALLERO-CASERO, N.; RUBIO, S. Quick and simple sample treatment for multiresidue analysis of bisphenols, bisphenol diglycidyl ethers and their derivatives in canned food prior to liquid chromatography and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 1336, 23–33, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2014.02.008>.

AKANYANGE, Stephen Nyabire; LYU, Xianjun; ZHAO, Xiaohan; LI, Xue; ZHANG, Yan; CRITTENDEN, John C.; ANNING, Cosmos; CHEN, Tianpeng; JIANG, Tianlin; ZHAO, Huaqing. Does microplastic really represent a threat? A review of the atmospheric contamination sources and potential impacts. *The Science of the total environment*, 777, 146020, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146020>.

BANERJEE, Amrita, BILLEY, Lloyd O.; SHELVER, Weilin L. Uptake and toxicity of polystyrene micro/nanoplastics in gastric cells: Effects of particle size and surface functionalization. *PloS one*, v. 16, n. 12, e0260803, 2021. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0260803>.

BLETTLER, Martìn C.; ABRIAL, Elie; KHAN, Farhan R.; SIVRI, Nuket; ESPINOLA, Luis A. (2018). Freshwater plastic pollution: Recognizing research biases and identifying knowledge gaps. *Water research*, 143, 416-424, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.015>.

CHENG, Haodong; DUAN, Zhenghua; WU, Yinghong; WANG, Yudi; ZHANG, Haihong; SHI, Yansong; ZHANG, Huajing; WEI, Yanjie; SUN, Hongwen. Immunotoxicity responses to polystyrene nanoplastics and their related mechanisms in the liver of zebrafish (*Danio rerio*) larvae. *Environment international*, v. 161, p. 107128, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107128>.



DANG, Zhi; HUA Yin; HUANG, Ri-Ping; WANG, Hao; LIU, Ze-hua; ZHANG, Jun. Exposição humana ao bisfenol A e seus análogos: compreensão dos dados de excreção urinária humana e epidemiologia baseada em águas residuais. *Environ Sci Pollut Res* 27, 3247–3256, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07111-9>. Acesso em: 9 de out. de 2024.

DELOID, Glen M.; CAO, Xiaoqiong; BITOUNIS, Dimitrios; SINGH, Dilpreet; LLOPIS, Paula M.; BUCKLEY, Brian; DEMOKRITOU, Philip. Toxicity, uptake, and nuclear translocation of ingested micro-nanoplastics in an in vitro model of the small intestinal epithelium. *Food and chemical toxicology: an international journal published for the British Industrial Biological Research Association*, v. 158, p. 112609, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112609>.

DRIS, Imhof Hannes, SANCHEZ, Wilfried; GASPERI, Johnny; GALGANI, François, TASSIN, Bruno, LAFORSCH, Christian. Beyond the ocean: contamination of freshwater ecosystems with (micro-)plastic particles. *Environmental Chemistry*, v. 12, p. 539-550, 2015. <https://doi.org/10.1071/EN14172>.

GEYER, Roland; JAMBECK, Jenna R.; LAW, Kara Lavender. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances*, v. 3, n. 7, p. e1700782, 2017. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.

HORTON, Alice A.; BARNES, David K. A. Microplastic pollution in a rapidly changing world: Implications for remote and vulnerable marine ecosystems. *The Science of the total environment*, v. 738, p. 140349, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140349>.

IBGE. Maringá (PR). 2022. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/pr/maringa.html>. Acesso em: 18 mai. 2025.

JEHANNO, Coralie; ALTY, Jill W.; ROOSEN, Martijn; DE MEESTER, Steven; DOVE, Andrew P.; CHEN, Eugene Y.; LEIBFARTH, Frank A.; SARDON, Haritz. Critical advances and future opportunities in upcycling commodity polymers. *Nature*, v. 603, n. 7903, p. 803–814. 2022. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-04350-0>.

KOSUTH, Mary; MASON, Sherri. A.; WATTENBERG, Elizabeth V. Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt. *PloS one*, v. 13, n. 4, p. e0194970, 2018. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0194970>.

KUMAR, Rakesh; MANNA, Camelia; PADHA, Shaveta; VERMA, Anurag; SHARMA, Prabhakar; DHAR, Anjali; GHOSH, Ashok; BHATTACHARYA, Prosun. Micro(nano)plastics pollution and human health: How plastics can induce carcinogenesis to humans? *Chemosphere*, v. 298, p. 134267, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134267>.

LLORCA, Marta; FARRÉ, Marinella. Current Insights into Potential Effects of Micro-Nanoplastics on Human Health by in-vitro Tests. *Frontiers in toxicology*, v. 3, p. 752140, 2021. <https://doi.org/10.3389/ftox.2021.752140>.

LI, Lingzhi; XU, Yan; LI, Shixin; ZHANG, Xaioyang; FENG, Hao; DAI, Yanhui; ZHAO, Jian; YUE, Tongtao. Molecular modeling of nanoplastic transformations in alveolar fluid and



impacts on the lung surfactant film. *Journal of hazardous materials*, v. 427, p. 127872, 2022a. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127872>.

LI, Yuqi; XU, Mingkai; ZHANG, Zhichun; HALIMU, Gulinare; LI, Yongqiang; LI, Yansheng; GU, Wu; ZHANG, Bowen; WANG, Xiujuan. In vitro study on the toxicity of nanoplastics with diferente charges to murine splenic lymphocytes. *Journal of hazardous materials*, 424(Pt B), 127508, 2022b. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127508>.

LIAO, Chunyang; KANNAN, Kurunthachalam. Concentrations and profiles of bisphenol A and other bisphenol analogues in foodstuffs from the United States and their implications for human exposure. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 61, n. 19, p. 4655–4662, 2013. <https://doi.org/10.1021/jf400445n>.

MITCHELL, Clara; QUAGLINO, María Cecilia; POSNER, Victoria María; ARRANZ, Silvia Eda; SCIARA, Andrés Angel. Quantification and composition analysis of plastic pollution in riverine beaches of the lower Paraná River, Argentina. *Environmental science and pollution research international*, v. 28, n. 13, p. 16140–16151, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11686-z>.

POMA, Giulia; YIN, Shanshan; TANG, Bin; FUJII, Yukiko; CUYKX, Matthias; COVACI, Adrian. Occurrence of selected organic contaminants in edible insects and assessment of their chemical safety. *Environmental Health Perspectives*, v.127, n.12, 127009, 2019. doi: 10.1289/EHP5782.

SONG, Young Kyoung; HONG, Sang Hee; JANG, Mi; HAN, Gi Myung; JUNG, Seung Won; SHIM, Won Joon. Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type. *Environmental science & technology*, v. 51, n. 8, p. 4368–4376, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06155>.

SUN, Mengqi; DING, Ruiyang; MA, Yiming; SUN, Qinglin; REN, Xiaoke; SUN, Zhiwei; DUAN, Junchao. Cardiovascular toxicity assessment of polyethylene nanoplastics on developing zebrafish embryos. *Chemosphere*, 282, 131124, 2021a. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131124>.

SUN, Lingmei; LIAO, Kai; WANG, Dayong. Comparison of transgenerational reproductive toxicity induced by pristine and amino modified nanoplastics in *Caenorhabditis elegans*. *The Science of the total environment*, v. 768, p. 144362, 2021b. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144362>.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. METHOD 8270E – Semivolatile Organic Compounds By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), SW-846 Update VI, Revision 6, June 2018. https://www.epa.gov/sites/default/files/2020-10/documents/method_8270e_update_vi_06-2018_0.pdf

WANG, Qing; HUANG, Fengqi; LIANG, Kaishan; NIU, Wenbiao; DUAN, Xuzhuo; JIA, Xianze; WU, Xuefeng; XU, Peng; ZHOU, Lei. Polystyrene nanoplastics affect digestive function and growth in juvenile groupers. *The Science of the total environment*, 808, 152098, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152098>.



WEBER, Annkatrin; SCHWIEBS, Anja; SOLHAUG, Helene; STENVIK, Jorgen; NILSEN, Asbjorn M.; WAGNER, Martin; RELJA, Borna; RADEKE, Heinfried H. Nanoplastics affect the inflammatory cytokine release by primary human monocytes and dendritic cells. *Environment international*, 163, 107173, 2022. Advance online publication. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107173>.

YANG, Sheng; CHENG, Yanping; CHEN, Zaozao; LIU, Tong; YIN, Lihong; PU, Yuepu; LIANG, Geyu. In vitro evaluation of nanoplastics using human lung epithelial cells, microarray analysis and co-culture model. *Ecotoxicology and environmental safety*, 226, 112837, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112837>.

ZHANG, Huajing; ZHANG, Shuyi; DUAN, Zhenghua; WANG, Lei. (2022). Pulmonary toxicology assessment of polyethylene terephthalate nanoplastic particles in vitro. *Environment international*, 162, 107177, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107177>.