

BISFENOL A: DETECÇÃO EM ÁGUA POTÁVEL E EFICIÊNCIA NA REMOÇÃO UTILIZANDO FILTROS COMERCIAIS

A. S. G. PEREIRA¹, S. F. M. SANTOS¹, E. D. T. MOREIRA², M. C. U. DE ARAÚJO²

¹ Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química

E-mail para contato: anderson_1990@hotmail.com

RESUMO - Interferentes endócrinos são compostos orgânicos hormonalmente ativos que podem causar distúrbios no sistema endócrino. O Bisfenol A (BPA), presente em plásticos, selantes odontológicos, revestimento interno de latas de alumínio pode causar malefícios mesmo em baixas concentrações. O presente trabalho avaliou a ocorrência do BPA na água potável e comparou a eficiência de alguns filtros comerciais na remoção desse contaminante. Foram utilizados três filtros comerciais: carvão ativado, cerâmica e pano. Para a análise, 4L de água foram filtrados nos filtros escolhidos e, através da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), foi avaliada a eficiência dos mesmos na remoção do Bisfenol A. Os resultados mostraram que o BPA está presente na água da região analisada em concentrações na ordem de aproximadamente 0,52 ppm. Os filtros comerciais não são eficientes na remoção do contaminante em estudo da água, sendo o filtro de cerâmica (45,08%) quem mais conseguiu remover o BPA da água, seguido do filtro de pano (38,71%) e, por último, o filtro de carvão ativado (26,14%).

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos tópicos mais relevantes na química ambiental é a qualidade da água. Apesar da grande evolução tecnológica e do crescimento industrial, em todo mundo, acarretar incontáveis vantagens para a sociedade, também trás consigo impactos ambientais negativos originados dos descartes incorretos de resíduos em águas ambientais, que afetam tanto o ecossistema quanto a saúde e a qualidade de vida dos seres humanos.

Os efluentes industriais contêm um grande número de compostos químicos de diferentes classes, funcionalidades, aplicações e diversas substâncias bioativas, em distintas concentrações (Reis Filho *et al.*, 2006). Algumas destas substâncias, quando descartadas no meio ambiente, acarretam preocupações acerca de possíveis efeitos que podem provocar à vida aquática e aos organismos que tiverem contato, sendo classificadas como microcontaminantes emergentes (USEPA, 2008).

A preocupação com micropoluentes – poluentes que estão presentes no meio ambiente em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} – tem aumentado expressivamente nos últimos anos. Fármacos, desreguladores endócrinos e poluentes orgânicos persistentes (POP) são classes de substâncias muito investigadas devido, principalmente, aos seus efeitos no meio ambiente. Uma grande preocupação relacionada a essas classes de substâncias é que podem

produzir efeitos adversos aos organismos expostos em concentrações realmente muito baixas (Bila e Dezotti, 2008).

De acordo com Morandi (2011) os resultados de Kuch e Ballschmiter (2001) para concentrações de disruptores endócrinos em corpos d'água, as quais por vezes superam a ordem de ng/L para águas potáveis, fica evidente que disruptores endócrinos não são completamente removidos por tratamento convencional. Dessa maneira, é necessária a aplicação de métodos viáveis do ponto de vista tecnológico e econômico no tratamento e reutilização da água com o intuito de melhorar a eficiência de remoção desses disruptores endócrinos.

O Bisfenol A (BFA) é extensamente usado na produção de plásticos, em particular os policarbonatos e resinas epóxi^{55,56}. Pode ainda ser encontrado em adesivos, papéis para fax, tubulações, painéis de carros e produtos eletrônicos. Também estão presentes em revestimentos de latas de conservas e frascos de alimentos para bebês, podendo ser liberado destes causando problemas para a saúde humana. (Bila e Dezotti, 2008) Muitos ensaios *in vitro* e *in vivo* sugeriram uma série de resultados adversos para a saúde devido a exposição ao BFA, como a diminuição na produção de esperma, o aumento do volume da próstata e a alteração do desenvolvimento, morfologia vaginal e ciclo estral. A exposição materna, particularmente, tem sido enfatizada devido aos riscos à saúde da próxima geração com má formação genital, anormalidades nos testículos, prejuízo na fertilidade ou em outras funções sexuais. (Yi *et. al.*, 2010)

Devido à preocupação com a preservação do meio ambiente, vem crescendo o interesse pela busca de materiais de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes para eliminação de contaminantes em meios aquosos. Dentre os materiais mais empregados destaca-se o carvão ativado que apresenta excelentes características adsorventes, sendo usado em uma grande variedade de processos, tais como filtração, purificação, desodorização e separação (Castro, 2009)

A portaria nº 2.914, criada pelo Ministério da Saúde em 12 de dezembro de 2011, tem suas atenções voltada para a qualidade da água destinada ao consumo humano proveniente da estação de tratamento de água. A água destinada ao consumo doméstico deve seguir os padrões de potabilidade estabelecidos por esta portaria, sendo isenta de contaminantes que possam comprometer a saúde do consumidor com qualquer moléstia de veiculação hídrica.

Para melhorar a qualidade da água consumida, a população utiliza-se de filtros domésticos encontrados no comércio, os quais geralmente são cartuchos de porcelana porosa ou materiais similares e/ou carvão ativado, sendo que alguns possuem prata coloidal. (Pedro, 1997)

Assim, os filtros comerciais ganham importância nos últimos tempos devido aos avanços tecnológicos nessa área, aumentando o número de empresas que produzem esses filtros e, um consequente aumento na variedade de filtros disponíveis para a população. Nesse sentido, o presente trabalho visa avaliar a eficiência de três tipos de filtros comerciais vendidos no comércio local.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de pureza grau HPLC. A água deionizada foi utilizada em todos os processos, lavagem, extração e análise da amostra. Metanol grau HPLC (Vetec, Rio de Janeiro) foi usado integrante da fase móvel e para a eluição dos compostos adsorvidos nos cartuchos de extração em fase sólida. Na eluição, também foi utilizado Acetonitrila grau HPLC (Carlo Herba). Para extração das amostras, foi usado um *manifold* (Agilent Technologies), cartucho C18 (6 mL, 500mg, Hexis) e para separação cromatográfica foi utilizada uma pré-coluna C18 (4 x 3,0mm, *Phenomenex*) e uma coluna C18 em fase reversa (3µm, 120Å, 3,0 X 75mm, *Dionex*). Foram utilizados 3 tipos de filtro comerciais obtidos em um estabelecimento comercial na própria cidade de João Pessoa.

2.2. Métodos

As amostras foram coletadas no período de novembro de 2013 no Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN), localizado na Universidade Federal da Paraíba, na cidade de João Pessoa. As amostras foram divididas em quatro grupos (grupo 1: água normal; grupo 2: filtro de cerâmica; grupo 3: filtro de carvão ativado e grupo 4: filtro de pano). A coleta foi realizada passando água da torneira através dos filtros em estudo, obtendo-se montantes de 4L de água para cada grupo, sendo descartado inicialmente um volume de 4L (utilizado apenas para condicionamento do filtro). Após a coleta, as amostras foram filtradas em membrana de fibra de vidro (0,45 µm) e separadas em frascos de vidro contendo 1L, perfazendo um total de 3 amostras por grupo.

Na etapa de extração, 1 L de cada amostra passaram em cartuchos de extração em fase sólida do tipo C18, condicionado anteriormente com 3 mL de H₂O e 3 mL de metanol, utilizando um *manifold* e uma bomba de vácuo. Em seguida, foi realizada uma etapa de limpeza do cartucho 4 mL de uma solução de metanol H₂O deionizada (10:90). A eluição dos cartuchos foi realizada com 6 mL de uma mistura metanol e acetonitrila (50:50). Por fim, as amostras foram totalmente secas em fluxo de nitrogênio e reconstituídas em um volume final de 350µL de metanol.

2.3. Condições Cromatográficas

As amostras foram analisadas utilizando um HPLC/UV-Vis com arranjo de fotodiodos, e uma coluna C18 (3µm, 300Å, 4,6 X 5mm). Para a análise foi injetado um volume de 20 µL de amostra, onde a corrida cromatográfica foi realizada com um fluxo de 0,75 ml/min, e temperatura constante de 30°C, com uma fase móvel composta de água (A) e acetonitrila (B), onde a corrida cromatográfica se deu no modo isocrático (com 65% de B e 35% de A) e o tempo total de 3min.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a determinação do Bisfenol A (BPA) as amostras foram coletadas, cuidadosamente armazenadas em frascos de vidro âmbar, analito foi extraído por meio da técnica de Extração em Fase Sólida (EFS) e analisadas utilizando o método da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). O preparo das amostras foi realizado no mesmo dia em que foram

coletadas e armazenadas no *freezer* para serem analisadas no dia seguinte, a fim de evitar degradação da mesma.

Para a determinação do BPA, foi construído um modelo baseado em uma curva analítica, com 7 concentrações diferentes variando de 0,3125 a 20 ppm, obtendo-se a equação da reta mostrada pela Equação 1, utilizada para determinar as concentrações reais do analito na amostra de água.

$$y = 1,8785 * x - 0,1878 \quad (1)$$

Na Figura 1, é apresentado o gráfico do resíduo studentizado que nos diz se há amostras anômalas no modelo construído, ou seja, o gráfico nos diz se as amostras estão dentro do intervalo de confiança. Para o caso em questão, o intervalo de confiança de 95% e 13 graus de liberdade é de 2,160. Na Figura 1a, todas as amostras foram consideradas (totalizando 21 amostras), podendo ser observado que a amostra de número 4 está fora do intervalo de confiança (2,160). E, na Figura 1b, é apresentado o gráfico de resíduos sem as amostras consideradas anômalas (totalizando 20 amostras), podendo ser observado que a amostra número 3 está muito próximo do valor do intervalo de confiança (2,47), optando-se assim por deixar essa amostra no modelo construído.

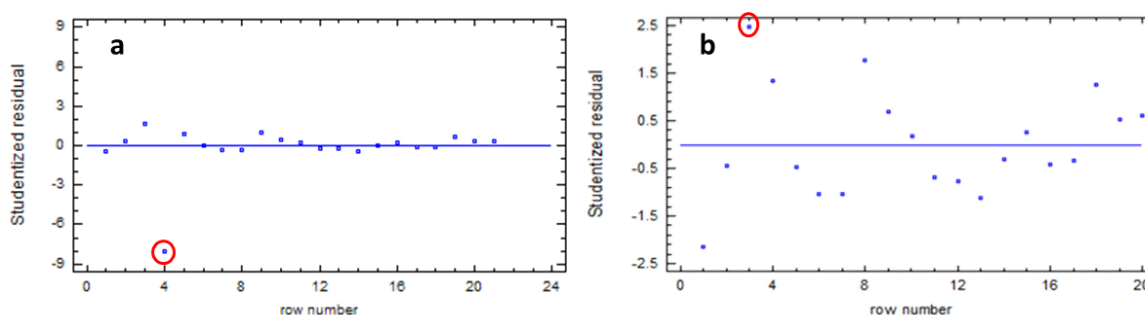


Figura 1 - Gráfico de resíduos para o intervalo de confiança de 95% e 13 graus de liberdade: a – todas as amostras (21 amostras); b – sem amostras anômalas (20 amostras).

Através da Figura 2 pode-se observar que o intervalo de confiança é estreito, em função do baixo valor do erro puro (Tabela 2), e que os pontos se ajustam bem ao modelo construído, mesmo com a presença da amostra 3, que apresenta um valor pouco acima do intervalo de confiança.

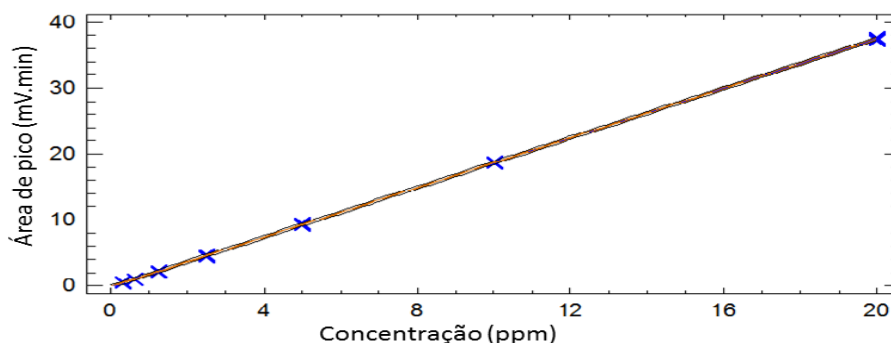


Figura 2: Limite de confiança do modelo.

Com as 20 amostras consideradas para o modelo foi realizada uma análise de significância, visando determinar a qualidade do modelo construído (Tabela 1).

Tabela 1: Análise de significância do modelo.

Parâmetros	Estimativa	Desvio Padrão	Teste P
Intercepto	-0,167278	0,0336323	0,0001
Inclinação	1,8831	0,00388365	0,0000

Considerando o intervalo de confiança de 95% pode-se perceber, através da Tabela 1, que o valor do Teste – p é menor que 5%, ou seja, os parâmetros são estatisticamente significantes para o modelo. A ANOVA para a regressão da curva analítica é apresentada na Tabela 2.

Utilizando a Tabela de Teste F e os graus de liberdade para a regressão (1 e 13) e para a falta de ajuste (5 e 13) encontramos 4,67 e 3,03, respectivamente, como os valores de F crítico. Assim, pode-se perceber que para a regressão que $F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$ mostrando a regressão é significativa para o modelo. No caso da falta de ajuste, pode-se verificar que $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$ mostrando que esse parâmetro não é significativo para o modelo. Logo, como os resultados expostos, conclui-se que a regressão linear é bem ajustada e representa adequadamente o modelo construído. Diante da confiabilidade do modelo, o método desenvolvido para o presente trabalho apresentou limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) iguais a 0,13879 e a 0,40029 ppm, respectivamente.

Com o modelo construído, as amostras de água foram analisadas mostrando a presença do BPA na água potável com concentração na ordem de 0,529 ppm., uma vez que esse contaminante não é regulamentado pelo Ministério da Saúde, através da portaria nº 2.914 de dezembro de 2011, e os efeitos causados pelo mesmo são conhecidos, devemos diminuir a sua concentração na água para consumo.

Considerando o BPA como um derivado fenólico, a legislação brasileira estabelece o valor de 0,5 mg/L como a concentração máxima destes derivados em água (Cunha e Aguiar, 2014). O valor do BPA encontrado na amostra coleta mostra uma concentração um pouco acima do valor estabelecido, não sendo assim considerado como problema frente à legislação. No entanto se considerarmos que a Agência de Proteção Ambiental (EPA) americana aprovada em 1993, apresenta como concentração limite de referência para o ser humano 50 µg/Kg dia (Carlo, 2011), a concentração encontrada neste trabalho pode ser prejudicial para crianças com peso inferior a 10 Kg.

Tabela 2: ANOVA para a regressão.

<i>Variação</i>	<i>Soma Quadrática</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>	<i>F calculado</i>	<i>P-Value</i>
<i>Regressão</i>	3209.79	1	3209.79	235107.64	0.0000
<i>Resíduo</i>	0.245744	18	0.0136524		
<i>Falta de ajuste</i>	0.0508774	5	0.0101755	0.68	0.6473
<i>Erro puro</i>	0.194867	13	0.0149897		
<i>Total</i>	3210.04	19			
<i>Correlação Linear</i>	99.9923				
<i>R quadrado</i>	0.999923				

Para o presente trabalho foi utilizado filtro de carvão ativado, filtro de cerâmica e filtro de pano, todos adquiridos junto a um estabelecimento comercial local. O procedimento experimental se baseou na passagem de água através de cada filtro e realizado todo preparo da amostra até que sua análise tenha sido efetuada. Os resultados mostraram que após o tratamento da água, usando o filtro de carvão ativado, a água apresentou uma concentração média de BPA de aproximadamente 0,39 ppm, com uma eficiência de remoção de 26,14%. Uma vez que nenhuma informação sobre esse filtro foi fornecido pelo fabricante, tal resultado pode ter sido afetado pelo tipo de ativação pelo qual o carvão ativado foi submetido, a quantidade e a qualidade do mesmo no filtro. Após tratamento usando o filtro de cerâmica, a água apresentou média de BPA de aproximadamente 0,29 ppm, com uma eficiência de remoção de 45,08%. Apesar de nenhuma informação ter sido fornecida pelo fabricante, esse filtro apresentou a melhor eficiência na remoção do BPA. Para o filtro de pano, o fabricante

afirma que ele é apropriado para máquinas de lavar roupa e foi desenvolvido para evitar a formação de sujeiras e ferrugens dentro da mesma. Após a passagem pelo filtro o BPA apresentou concentração média de 0,32 ppm, sendo 38,71% de eficiência de remoção.

4. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos pode-se verificar que o BPA está presente na água, em concentrações na ordem de 0,529 ppm, para o consumo humano e que o tratamento de águas convencional não é eficiente na remoção e impedir que chegue aos consumidores.

Na tentativa de reduzir suas concentrações para o consumo humano a população faz uso de filtros comerciais, os quais não se mostraram eficientes na remoção do BPA. Dos três filtros testados no trabalho (filtro de carvão ativado, de cerâmica e de pano) nenhum apresentou remoção superior a 50%, sendo o filtro de cerâmica o que apresentou maior eficiência de remoção do BPA, de aproximadamente 45,08%, e o filtro de carvão ativado foi o que apresentou a menor eficiência de remoção, de aproximadamente 26,14%.

5. REFERÊNCIAS

BILA, D. A. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Quím. Nova*, v. 30, 2007.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Portaria 2.914/2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 14 abril 2014.

CASTRO C. S.; GUERREIRO M. C.; OLIVEIRA L. C. A.; GONÇALVES M. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H_2O_2 . *Quim. Nova*, Vol. 32, p. 1561-1565, 2009.

CUNHA, F. S.; AGUIAR, A. P. Métodos para remoção de derivados fenólicos de efluentes aquosos. *Rev. Virtual Quim.*, 2014, XX (XX), no prelo. Data de publicação na Web: 10 de março de 2014. Disponível em <<http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewFile/462/446>>. Acesso em: 28 abril 2014.

MORANDI, C. G. Síntese, caracterização e otimização de membranas poliméricas adsorventes para a remoção de disruptores endócrinos de águas residuais. 2011. 35p. Monografia de conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

PEDRO N. A. R. , BRÍGIDO B. M. , BADOLATO M. I. C. Avaliação de filtros domésticos comerciais para purificação de águas e retenção de contaminantes inorgânicos. *Quim. Nova*, Vol. 20, p. 208-212, 1997.

REIS FILHO, R. W.; ARAUJO, J. C.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. *Quím. Nova*, v. 29, p. 817 - 822, 2006.

USEPA. Aquatic life criteria for contaminants of emerging concern. 2008.

YI, B. KIM, C. YANG, M. Biological monitoring of bisphenol A with HPLC/FLD and LC/MS/MS assays. *Journal of Chromatography B*. v. 878, p. 2606 – 2610. 2010.