



MONITORAMENTO E ANÁLISE DE CONTAMINAÇÃO DE RESÍDUOS DE BISFENOL EM ÁGUA MINERAL NA REGIÃO DE MARINGÁ-PR

Giulia Boito Reyes ¹, Fernanda Cristina Iba Molinari ², José Eduardo Gonçalves ^{3, 4}

¹Acadêmica do Curso de Biomedicina, Campus Maringá-PR, Universidade Cesumar - UNICESUMAR. Bolsista PIBIC/CNPq - UniCesumar. giuliaboito18@gmail.com

² Acadêmica do Curso de Biomedicina, Campus Maringá-PR, Universidade Cesumar - UNICESUMAR. Voluntária - UniCesumar. fernandamolinari@alunos.unicesumar.edu.br

³Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Limpas, Universidade Cesumar de Maringá-PR.

⁴Instituto Cesumar de Ciência, Tecnologia e Inovação - ICETI, Maringá-PR.

RESUMO

A qualidade da água é essencial para diversos usos e o estudo da água mineral como uma unidade de avaliação pode impactar as características do ambiente circundante. Com o avanço tecnológico e o aumento da produção industrial, houve um aumento na quantidade de resíduos plásticos no meio ambiente, especialmente em corpos d'água. Atualmente, encontramos resíduos plásticos (nano e micro) em alimentos, solo, ar e na água. A toxicidade desses resíduos plásticos para a saúde humana, incluindo os vários tipos de bisfenóis, podem causar uma série de problemas de saúde, como distúrbios endócrinos. Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma metodologia analítica de multirresíduos para quantificar a presença de bisfenóis e seus derivados em seis marcas diferentes de água mineral, identificadas de 1 a 6, no município de Maringá, Paraná. Para o desenvolvimento da metodologia analítica de multirresíduo, os diferentes tipos de Bisfenóis, totalizando 11 tipos pesquisados, foram analisados em condições controladas no Laboratório Interdisciplinar de Análises Biológicas e Químicas (LIABQ), determinando os limites de detecção e quantificação para cada bisfenol e seus derivados. Os resultados das análises confirmaram a presença de bisfenóis e seus análogos, principalmente BPF e BPS, em várias amostras de água mineral comercializada em garrafas PET. Estudos recentes sugerem que BPF e BPS possuem efeitos toxicológicos comparáveis ao BPA, mostrando que a substituição do BPA por seus análogos não elimina o risco de exposição. Com a conclusão desse trabalho, fortifica-se a necessidade de revisões regulatórias para incluir limites de exposição para esses compostos, considerando a crescente evidência de seus potenciais riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: Análise Química; Poluição da Água; Resíduo Plástico.

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço da industrialização, temos observado ao longo das décadas uma expansão significativa das cadeias de produção global de materiais plásticos. Atualmente, a maioria dos plásticos fabricados não é biodegradável, o que resulta em uma poluição contínua e persistente do meio ambiente (Jehanno et al., 2022). As consequências se agravam à medida que os resíduos plásticos são progressivamente fragmentados pelas condições climáticas em partículas microscópicas, conhecidas como microplásticos (com diâmetro de 0,1µm a 5 mm) e nanoplásticos (menores que 0,1µm). Essas partículas têm uma capacidade significativa de dispersão, tanto através da água quanto pelo ar (Song et al., 2017).

Devido às suas notáveis características físicas e químicas, o Bisfenol A é extensivamente utilizado como constituinte em materiais plásticos em variadas aplicações. Ele é empregado na produção de mamadeiras, brinquedos, utensílios de uso doméstico, embalagens reutilizáveis de água, recipientes para bebidas como cerveja e refrigerantes, frascos para alimentos infantis, além de ser utilizado na área farmacêutica em resinas para implantes médicos e dentários (Beserra et al., 2012).

De acordo com diversos artigos, mesmo uma concentração mínima de bisfenol no corpo humano pode ocasionar uma série de danos à saúde, tais como infertilidade,



desregulação endócrina e efeitos adversos relacionados ao diabetes, câncer, obesidade, doenças cardíacas, entre outros (Beserra et al., 2012).

Estudos têm demonstrado que a cromatografia é uma técnica que pode ser utilizada para análise de multirresíduos de bisfenóis [bisfenol A (BPA), bisfenol B (BPB), bisfenol C (BFC), bisfenol E (BPE), bisfenol F (BPF), 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)], sendo, portanto, uma técnica viável para detecção da poluição por plásticos (Alabi et al., 2014; Wang et al., 2020).

Em humanos, a detecção de resíduos plásticos em fezes, sangue e até mesmo na placenta, fortalece as evidências sobre as possíveis vias de contaminação, incluindo a inalação de ar atmosférico contaminado, a deposição na pele e a ingestão de água e alimentos contaminados. Embora ainda não existam evidências de estudos in vivo em humanos, os modelos de cultivo in vitro de linhagens de células humanas têm revelado que a exposição aos resíduos plásticos provoca efeitos inflamatórios graves e estresse oxidativo, podendo levar à morte celular. Esses resultados têm alarmado a comunidade científica sobre as potenciais ameaças da poluição por resíduos plásticos à saúde humana, indicando uma evolução preocupante do problema com o potencial de comprometer a saúde pública global (Zhang et al., 2020; Zhang et al., 2021; Yang et al., 2022; Yuan et al., 2022).

Considerando o exposto, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver uma metodologia analítica para a análise de multirresíduos utilizando o método de extração em fase sólida (SPE – Solid Phase Extraction). A abordagem incluiu a quantificação de bisfenol e seus derivados por meio de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG MS – Gas Chromatography-Mass Spectrometry), além de avaliar a presença dessas substâncias em 6 amostras de água mineral de diferentes marcas comercializadas em Maringá, Paraná.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 AMOSTRAS

Para o desenvolvimento das análises, foram selecionadas seis marcas de água mineral sem gás, com base nas mais encontradas nos mercados do comércio local da cidade de Maringá, Paraná. Utilizaram-se garrafas PET de 1,5 L dessas marcas para os experimentos, realizados em dois cenários: à temperatura ambiente e sob exposição ao sol. As análises em temperatura ambiente foram conduzidas por se tratar da condição mais comum de armazenamento após a compra. Já as análises sob exposição solar foram realizadas colocando as garrafas ao sol por 24 horas, durante três dias consecutivos, simulando situações em que as garrafas permanecem em locais com exposição constante, como em carros ou ambientes externos. Esse cenário foi escolhido devido à possibilidade de alterações climáticas degradarem o plástico das garrafas, promovendo a liberação de bisfenol e seus derivados para a água.

2.2 REAGENTES E PADRÕES

Todos os padrões, solventes e reagentes utilizados no trabalho foram de grau HPLC (High Performance Liquid Chromatography). As águas minerais utilizadas são do comércio local de Maringá.



2.2.1 Padrões: Bisfenol A, diglicidil éter do Bisfenol A, AP, AF, B, C, E, F, Fbis, S e Z;

2.2.2 Solventes e reagentes: acetato de etila UV/HPLC e metanol HPLC;

2.2.3 Águas minerais: referentes a marca 1, marca 2, marca 3, marca 4, marca 5 e marca

6.

2.3 MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE RESÍDUOS DE BISFENOL E SEUS DERIVADOS EM ÁGUAS MINERAIS POR GCMS

As amostras das marcas de água mineral foram submetidas a dois tipos de condições para extração: temperatura ambiente e exposição ao sol por 24 horas. Ambas as condições foram aplicadas às mesmas marcas, garantindo consistência na comparação dos resultados.

Para a extração em fase sólida, foram utilizados cartuchos SPE Bond Elut Nexus (60 mg/3 mL), operados com um fluxo de 10 mL/min. Após a adsorção dos bisfenóis, os cartuchos foram submetidos a uma etapa de secagem sob vácuo por 20 minutos para remover traços de água. Posteriormente, a eluição dos compostos foi realizada em duas etapas sequenciais: 3 mL de acetato de etila, seguidos por 3 mL de metanol.

As alíquotas eluídas foram combinadas, evaporadas até a secura e ressuspendidas em frascos tipo vion contendo 2 mL de acetato de etila, para posterior análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS). Durante o processo de extração, obteve-se um fator de concentração de 750, conforme descrito por APHA (2012).

2.4 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA ANÁLISE NO GC-MS

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás Agilent 7890B, com injetor automático (CTC PAL Control), acoplado a um espectrômetro de massa (Agilent 5977A MSD), equipado com coluna HP-5MS UI Agilent com fase de 5% de fenil metil siloxano (30,0 m x 250 µm d.i. x 0,25 µm de espessura do filme).

Para a separação adequada dos analitos no sistema GC-MS, foi utilizada a seguinte programação otimizada de temperatura do forno: temperatura inicial do forno de 100°C mantida por 2 min, em seguida rampa de 10°C min⁻¹ até 280°C mantida por 3 min, e rampa de 20°C min⁻¹ até 310 °C e mantida por 10 min. As demais condições do método de análise foram: volume de injeção de 1,0 µL, fluxo do gás de arraste (He, pureza 99,99999%) igual a 1,0 mL min⁻¹, ionização por impacto eletrônico de 70 eV, temperatura da fonte de ionização de 230°C, do quadrupolo de 150°C, da linha de transferência de 280°C e do injetor de 250°C. A aquisição dos dados foi feita pelo software MassHunter e análise qualitativa dos espectros de massas pela biblioteca NIST 11.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA ANÁLISE DO BISFENOL EM AMOSTRAS DE ÁGUA

O cromatograma obtido com a análise dos padrões individuais dos bisfenóis, mostrando o tempo de retenção desses analitos estão apresentados na Figuras 1:

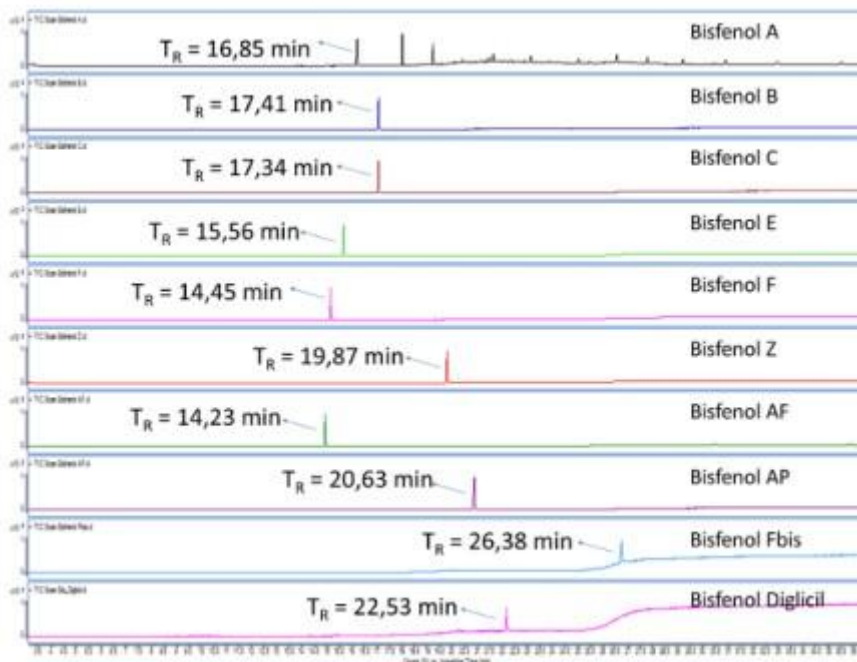


Figura 1 - Cromatograma individual de cada padrão de bisfenol. TR: Tempo de retenção. Fonte: Elaborado pelas autoras.

3.2 ANÁLISE DE BISFENÓIS E SEUS ANÁLOGOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA MINERAL COMERCIALIZADAS EM GARRAFAS PET E AVALIAÇÃO DE RISCO

Foram selecionadas seis marcas de água mineral comercializadas em garrafas PET, escolhidas com base nas mais frequentemente encontradas nos mercados da cidade de Maringá, Paraná. As marcas adquiridas são codificadas em números e classificadas como 1, 2, 3, 4, 5 e 6, sendo que a marca 3 possui uma descrição de embalagens não tóxicas e livres de BPA (Bisfenol A).

Seus substitutos mais comuns, embora pouco conhecidos, são o Bisfenol F e o Bisfenol S. No entanto, existem estudos que mostram que os efeitos do BPF e do BPS, à saúde humana, são muito similares ao BPA, de modo que essa troca não resolve as preocupações com a saúde humana. Dentre esses efeitos, temos aumento dos riscos a doenças cardiovasculares em pessoas mais velhas e com sobrepeso, perturbação endócrina, problemas reprodutivos, câncer, entre outros (Anticancer Lifestyle Program, 2022; Rafizadeh, 2016; Li et al, 2021).

Além desta comparação feita anteriormente, diversos outros problemas de saúde são ocasionados pela ingestão prolongada de bisfenol, como diabetes, obesidade, defeitos congênitos, doenças respiratórias e renais crônicas, câncer de mama, infertilidade, aborto espontâneo, entre outros (Cao et al, 2021).

De acordo com as análises realizadas, foi confirmada a presença de bisfenol e seus derivados nas amostras de água das marcas: 1, 2, 3, 4, 5 e 6, porém, as concentrações encontradas estão dentro do limite permitido pela ANVISA (RDC nº 56/2012). A análise apresentada no documento refere-se à quantificação de diferentes bisfenóis em amostras de água mineral comercializadas em garrafas PET, submetidas a condições de exposição à luz solar e temperatura ambiente. Os principais compostos investigados incluem Bisfenol A (BPA), Bisfenol F (BPF), Bisfenol S (BPS) e outros análogos, cujos resultados estão detalhados na Tabela 1.

Salvo algumas exceções, os níveis de BPA foram majoritariamente não detectáveis (nd), exceto na amostra 5, quando exposta ao sol por 24 h que apresentou concentração



de 7,10 $\mu\text{g L}^{-1}$, o que sugere que a exposição ao sol pode ter causado a liberação de BPA nessa condição. Comparando com os limites da EFSA e ANVISA, os níveis de BPA na amostra 5, estão abaixo do limite máximo permitido de 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ para consumo humano. Por outro lado, compostos como o BPF e BPS foram detectados em várias amostras. O BPF foi consistentemente detectado em todas as amostras, com concentrações variando entre 4,82 e 7,92 $\mu\text{g L}^{-1}$. O BPS foi encontrado apenas nas amostras 1 e 6, com concentrações de 9,08 e 8,73 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A detecção do DDBPS nas concentrações variando de 3,74–3,85 $\mu\text{g L}^{-1}$ em todas as amostras também chama atenção. Estudos internacionais e nacionais demonstram que a detecção de bisfenóis em embalagens PET, como o BPF e BPS, é comum, devido à substituição do BPA para rotulagem “livre de BPA” (Bisfenol A).

	Concentração de bisfenol ⁶ encontrada em cada amostra ($\mu\text{g L}^{-1}$)												LMP
	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3		Amostra 4		Amostra 5		Amostra 6		
	TA ⁶	ES ⁷	TA	ES	TA	ES	TA	ES	TA	ES	TA	ES	
BPA	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	7,10 \pm 0,01	nd	nd	600 $\mu\text{g /kg}$
BPB	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	10 $\mu\text{g /kg}$
BPC	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	10 $\mu\text{g /kg}$
BPE	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-
BPF	7,19 \pm 0,54	6,44 \pm 2,29	6,57 \pm 0,09	6,06 \pm 1,87	6,45 \pm 0,22	7,92 \pm 4,2	5,82 \pm 0,28	5,82 \pm 1,75	5,75 \pm 1,01	4,82 \pm 0,01	5,52 \pm 0,09	7,70 \pm 3,76	600 $\mu\text{g /kg}$
BPS	9,08 \pm 0,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	8,73 \pm 0,01	nd	nd	50 $\mu\text{g /kg}$
BPZ	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-
BPAF	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-
BPAP	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-
BPFBIS	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-
DDBPS	3,74 \pm 0,09	3,64 \pm 0,05	3,80 \pm 0,09	3,61 \pm 0,02	3,69 \pm 0,01	3,63 \pm 0,06	3,85 \pm 0,21	3,62 \pm 0,05	3,70 \pm 0,08	2,40 \pm 0,03	3,66 \pm 0,01	3,68 \pm 0,06	600 $\mu\text{g /kg}$

Tabela 1- Concentrações de Bisfenol encontradas nas 6 marcas analisadas Fonte: Elaborado pelas autoras através de dados do software MassHunter e HAO et al, 2020. LMP: Limite máximo permitido. 5 BPA:

bisfenol A, BPB: bisfenol B, BPC: bisfenol C, BPE: bisfenol E, BPF: bisfenol F, BPS: bisfenol S, BPZ: bisfenol Z, BPAP: bisfenol AP, BPAF: bisfenol AF, BPFBIS: bisfenol F bis, DDBPS: Diglycidil éter. 6 TA: temperatura ambiente. 7 ES: exposição ao sol.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados das análises confirmaram a presença de bisfenóis e seus análogos, principalmente BPF e BPS, em várias amostras de água mineral comercializada em garrafas PET. Esses compostos, embora ainda sem limites de ingestão diária estabelecidos por agências reguladoras como a EFSA e ANVISA, apresentam concentrações dentro da faixa reportada na literatura científica, indicando que a substituição do BPA por seus análogos não elimina o risco de exposição a contaminantes em embalagens plásticas.

Estudos recentes sugerem que BPF e BPS possuem efeitos toxicológicos comparáveis ao BPA, sendo associados a distúrbios endócrinos e outros problemas de saúde. Os resultados reportados neste trabalho reforçam a necessidade de revisões regulatórias para incluir limites de exposição para esses compostos, considerando a crescente evidência de seus potenciais riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

REFERÊNCIAS

ANTICANCER LIFESTYLE PROGRAM. Study finds BPA replacement chemicals, BPS and BPF, also have endocrine-disrupting effects. 2022. Disponível em: <https://anticancerlifestyle.org/study-finds-bpa-replacement-chemicals-bps-and-bpf-also-haveendocrine-disrupting-effects> Acesso em: 9 out. 2024.



ANVISA. Resolução da diretoria colegiada – RDC N° 56, de 16 de novembro de 2012. Acesso em 07 de out. De 2024. Disponível em:

https://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/4048184/%281%29RDC_56_2012_COMP.pdf/402e564e-eb25-4c2c-bd31-4a5049dba115 Acesso em: 8 de out. de 2024.

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, 4 de abr. de 2014. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2014.02.008> Acesso em: 9 out. 2024.

APHA (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water. 22nd Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. - References - Scientific Research Publishing. Disponível em:

<https://www.scirp.org/reference/ReferencesPapers?ReferenceID=1982598> Acesso em: 9 de out. de 2024.

BESERRA, M. R. et al. O bisfenol A: sua utilização e a atual polêmica em relação aos possíveis danos à saúde humana. *Revista Eletrônica TECCEN*, 2012. Disponível em:

<https://editora.univassouras.edu.br/index.php/TECCEN/article/view/478>. Acesso em: 9 abr.2024.

CAO, G. et al. The bisphenol F and bisphenol S and cardiovascular disease: results from NHANES 2013–2016. *Environmental Sciences Europe*, 2021. Disponível em:

<https://enveurope.springeropen.com/articles/10.1186/s12302-021-00552-x>. Acesso em: 9 out. 2024.

EFSA. PLS: Re-evaluation of the risks to public health related to the presence of bisphenol A (BPA) in foodstuffs. 2023. Disponível em: <https://www.efsa.europa.eu/en/plain-languagesummary/re-evaluation-risks-public-health-related-presence-bisphenol-bpa-foodstuffs>. Acesso em: 9 out. 2024.

JEHANNON, C. et al. Critical advances and future opportunities in upcycling commodity polymers. *Nature*, v. 603, n. 7903, p. 803–814, mar. 2022. Disponível em:

<https://doi.org/10.1038/s41586-021-04350-0>. Acesso em: 9 out. 2024.

LI, L. et al. Molecular modeling of nanoplastic transformations in alveolar fluid and impacts on the lung surfactant film. *Journal of Hazardous Materials*, v. 427, p. 127872, abr. 2022. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127872>. Acesso em: 9 out. 2024.

LI, Y. et al. In vitro study on the toxicity of nanoplastics with different charges to murine splenic lymphocytes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 424, Pt B, p. 127508, fev. 2022. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127508>. Acesso em: 9 out. 2024.

RAFIZADEH, D. BPA-Free Isn't Always Better: The dangers of BPS, a BPA substitute. *Yale Scientific*, 2016. Disponível em:

<https://www.yalescientific.org/2016/08/bpa-free-isnt-alwaysbetter-the-dangers-of-bps-a-bpa-substitute>. Acesso em: 9 de out. De 2024.



SONG, Y. K. et al. 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, mar. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06155>.

Acesso em: 9 out. 2024. U SEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 8270E – Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), SW-846 Update VI, Revision 6, jun. 2018. Disponível em: https://www.epa.gov/sites/default/files/2020_10/documents/method_8270e_update_vi_06-2018_0.pdf. Acesso em: 9 out. 2024.

WANG, H. et al. Bisphenol analogues in Chinese bottled water: Quantification and potential risk analysis. *Science of The Total Environment*, v. 713, p. 136583, abr. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136583>. Acesso em: 9 out. 2024.

WANG, H. et al. Bisphenol analogues in Chinese bottled water: Quantification and potential risk analysis. *Science of the Total Environment*, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004896972034792X>. Acesso em: 9 out. 2024.

YANG, X. et al. Environmental health impacts of microplastics exposure on structural organization levels in the human body. *The Science of the Total Environment*, v. 825, p. 154025, jun. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154025>. Acesso em: 9 out. 2024.

YANG, M.; WANG, W. X. Differential cascading cellular and subcellular toxicity induced by two sizes of nanoplastics. *The Science of the total environment*, 829, 154593, jul. de 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154593> Acesso em: 9 de out. de 2024.

YUAN, Z.; NAG, R.; CUMMINS, E. Human health concerns regarding microplastics in the aquatic environment - From marine to food systems. *The Science of the total environment*, 823, 153730, jun. de 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153730> Acesso em: 9 de out. de 2024.

ZHANG, Q. et al. A review of microplastics in table salt, drinking water, and air: direct human exposure. *Environmental Science & Technology*, v. 54, n. 7, p. 3740–3751, mar. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04535>. Acesso em: 9 out. 2024.

ZHANG, N. et al. You are what you eat: microplastics in the feces of young men living in Beijing. *The Science of the Total Environment*, v. 767, p. 144345, mai. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144345>. Acesso em: 9 out. 2024.