

SUBSTÂNCIAS PERFLUORALQUILADAS E POLIFLUORALQUILADAS (PFAS): UMA REVISÃO SOBRE TRATAMENTOS, REGULAMENTAÇÃO E MONITORAMENTO

Ana Caroline da Silva Ferreira, FT- UNICAMP¹
Karina Tiemi Yuzawa, FT- UNICAMP²
Prof. Dr. Dagoberto Yukio Okada, FT- UNICAMP³

Resumo

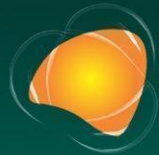
As substâncias Per e Perfluoralquil (PFAS) são um grupo composto por reações de cadeias longas formadas por carbonos e flúors, amplamente utilizados na indústria e em produtos de consumo por possuírem propriedades de antiaderência. Essa substância tem se tornado uma preocupação global, pois são pertencentes a uma classe de produtos químicos conhecidos por seu poder de bioacumulação nos organismos, resistência à degradação e sua persistência no meio ambiente, representando um risco para o meio ambiente e para a saúde pública. O presente estudo realizou uma revisão bibliográfica sobre os riscos à saúde, regulamentação, métodos de detecção e tratamentos de águas contendo PFAS. Constatou-se que esses compostos bioacumulam e podem ser prejudiciais para os humanos e animais. Além disso, são substâncias que estão incluídos na Convenção de Estocolmo, um tratado internacional que objetiva eliminar e reduzir a produção e o uso destes produtos químicos, porém no Brasil, ainda não existe uma legislação específica que regulamenta a presença de PFAS ou limites de concentrações em matrizes ambientais. A revisão também abordou alguns métodos normalizados pela United States Environmental Protection Agency para realizar a detecção dos PFAS e os tratamentos de maior eficiência de remoção da água potável que envolve técnicas simples como a utilização de carvão ativado a técnicas mais sofisticadas como osmose reversa. Analisando esse cenário, os riscos à saúde e ao meio ambiente há uma necessidade urgente de regulamentações e investimento em tecnologias, a fim de sintetizar informações sobre os riscos atuais e futuros associados a essas substâncias.

Palavras-chave: PFAS; Contaminantes Emergentes; Avaliação de Risco; Regulamentações dos PFAS.

¹Ana Caroline da Silva Ferreira - Graduanda em Engenharia Ambiental - Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas, a165832@dac.unicamp.br.

²Karina Tiemi Yuzawa - Graduanda em Engenharia Ambiental - Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas, k219559@dac.unicamp.br.

³Prof. Dr. Dagoberto Yukio Okada - Faculdade de Tecnologia da Universidade Estadual de Campinas, dagokada@unicamp.br.



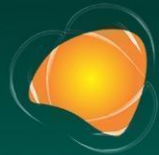
INTRODUÇÃO

Os Per e Perfluoralquil (PFAS) são um grupo de produtos químicos orgânicos, que possuem como características a persistência ambiental e potencial de toxicidade, compostos por cadeias longas e curtas lineares de moléculas de carbono (C), com extremidades totalmente ou parcialmente preenchidas por átomos de flúor (F) (ZHANG et al., 2016). Por sua estrutura molecular ser considerada estável e devido à sua resistência à degradação, os PFAS são considerados poluentes emergentes devido a sua persistência no ambiente e capacidade de bioacumulação em organismos vivos (RUIZ, 2023).

As PFAS foram identificadas pela primeira vez no mundo em 1930 (ITRC, 2022). Posteriormente, foram detectadas na década de 1950, durante a produção de Teflon (ITRC, 2020). A partir de 2009, devido ao desenvolvimento significativo dos PFAS, foi realizada uma investigação sobre a produção, destino e impactos. Foram identificados em diversas aplicações industriais e produtos manufaturados, como embalagens de alimentos, espumas, retardantes de incêndio, roupas, revestimentos protetores para tecidos, tapetes e eletrônicos (ABUNADA et al., 2020).

Por serem substâncias de ampla aplicabilidade, têm se tornado preocupante devido a sua persistência e bioacumulação: estudos têm associado essas substâncias a efeitos adversos à saúde especialmente devido à exposição humana pela ingestão de água e alimentos contaminados (NTP, 2016). A complexidade de realizar o monitoramento dos PFAS em diferentes ambientes e os riscos desconhecidos associados representa um risco significativo e potencial, devido a isso muitos países têm adotado medidas para regulamentar, eliminar ou proibir essas substâncias (ITRC, 2020).

REALIZAÇÃO



METODOLOGIA

Foram realizadas revisões bibliográficas com o objetivo de analisar, sintetizar informações relevantes e atuais, além de realizar um comparativo do panorama do Brasil e do mundo sobre as PFAS e os tipos de tratamentos.

As bases de dados utilizadas foram: Google Scholar, PubMed, Scielo e ScienceDirect, empregando palavras chaves como: PFAS, Contaminantes Emergentes, Avaliação de Risco e Regulamentações dos PFAS.

Para aprofundarmos sobre os PFAS, buscamos também encontrar na agência regulatória *Environmental Protection Agency* (EPA) dos Estados Unidos diretrizes, pesquisas e monitoramentos, a fim de abordar sobre os riscos associados as PFAS, uma vez que a agência é uma das mais ativas em relação à regulamentação.

A busca resultou em 28 referências bibliográficas relacionadas ao tema, focando em riscos à exposição à saúde e ao meio ambiente, informações sobre técnicas de tratamento e remoção, legislações aplicáveis e metodologias de identificação e quantificação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas pesquisas realizadas sobre a exposição aos PFAS e seus efeitos na saúde humana, foi constatado que esses compostos bioacumulam, podendo ser detectados em humanos e animais. A exposição humana ocorre principalmente pela ingestão de água ou alimentos contaminados. Algumas evidências sugerem que determinados compostos dessa classe podem causar uma série de problemas de saúde, incluindo aumento nos níveis de colesterol, redução na resposta de anticorpos a algumas vacinas, alterações nas enzimas hepáticas, hipertensão e pré-eclâmpsia induzidas pela gravidez, pequenas reduções no peso ao nascer e câncer renal e testicular (NTP, 2016). Estudos recentes indicam que a exposição aos PFAS está associada a distúrbios imunológicos e metabólicos significativos (PANIERI et al., 2022).



EXTREMOS CLIMÁTICOS: **IMPACTOS ATUAIS** E RISCOS FUTUROS

Em resposta aos riscos associados aos PFAS algum método de tratamentos eficazes para remover esses compostos da água potável vem sendo estudado conforme apresentado na Tabela 1. Segundo Karlos (2020), no Brasil, o principal tratamento de água para abastecimento é o convencional, que emprega carvão ativado e areia no processo de filtração.

Tabela 1: Tratamentos dos PFAS

Matriz	Tratamento	Eficiência (%)	Referências
Água/águas residuais	Filtração de areia	0	Eschauzier et al (2012); Takagi et al (2011)
Água/águas residuais	Nanofiltração	90-99	Tang et al (2007); Steinle-Darling; Reinhard (2008)
Água/águas residuais	Osiose Reversa	>95	Appleman (2013); Schröder (2010)
Água/águas residuais	Carvão ativado	>90	Ochoa-Herrera et al (2008); Hawley et al (2012)
Águas residuais	Tratamento Biológico-enzima peroxidase	30	Colosi (2009); Kucharzyk et al (2017)
Águas residuais	Tratamento Biológico-bactérias aeróbias	67	Kwon et al (2014)
Águas subterrâneas	Oxidação Química	80,5	Mitchell et al (2013)

De acordo com a Tabela 1, a filtração com areia sozinha não é suficiente para remover os PFAS, mas quando combinada com o carvão ativado, a taxa de remoção supera 90%. Já em relação aos tratamentos de esgoto, Oliveira e Von Sperling. (2007) identificaram algumas metodologias que empregam microrganismos no processo de tratamento principais, incluindo lodos ativados, lagoas facultativas, fossas-filtro, lagoas anaeróbias seguidas por lagoas facultativas, reatores UASB operando isoladamente e seguidos de pós-tratamento. Em comparação com a Tabela 1, os métodos que aplicam tratamento biológico tiveram uma eficiência de remoção de 30% com enzima peroxidase e 67% com bactérias aeróbias, não sendo tão eficiente em comparação com outras técnicas.

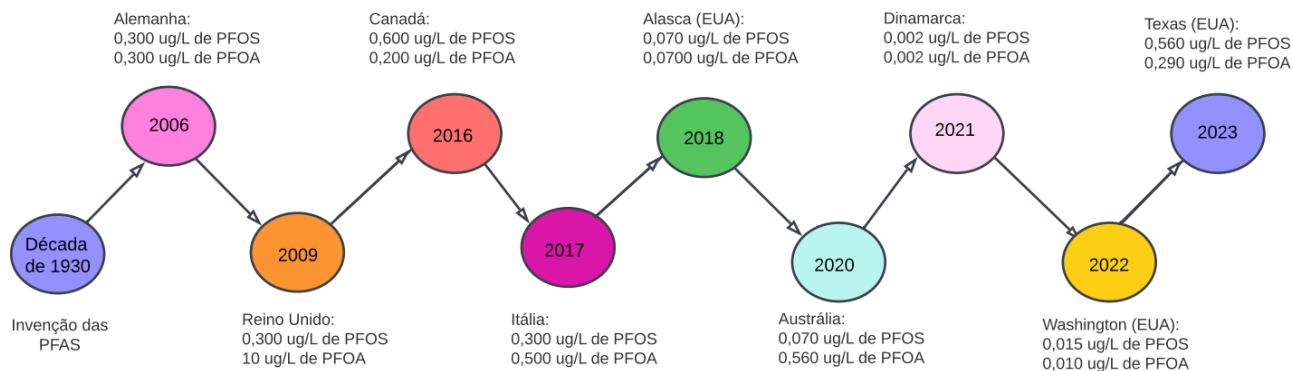


EXTREMOS CLIMÁTICOS: **IMPACTOS ATUAIS** E RISCOS FUTUROS

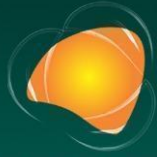
Nota-se que as técnicas que demonstraram maior eficiência na remoção dos PFAS foram: nanofiltração e a osmose reversa, que são técnicas observadas com menos frequência no tratamento de água e não utilizadas no tratamento de esgotos. Embora essas técnicas apresentem alta eficiência na remoção de contaminantes, é importante ressaltar que demandam altos investimentos para sua implantação, o que se torna uma barreira significativa.

Os PFAS estão chamando a atenção de governos e do público em todo o mundo nos últimos anos. Na Figura 1 são observados que alguns países têm desenvolvido diretrizes específicas para regular a presença de PFOA e PFOS e quando elas foram regulamentadas. Por serem substâncias de bioacumulação, estão incluídos na Convenção de Estocolmo, um tratado internacional que objetiva eliminar e reduzir a produção e o uso destes produtos químicos, conhecidos como poluentes orgânicos persistentes (POPs) (RUIZ, 2023). Essas regulamentações destacam os esforços globais para abordar os riscos associados aos PFAS, com muitos países implementando políticas específicas para proteger a saúde humana e o meio ambiente. Diante desse cenário identificamos a necessidade de regulamentações rigorosas e de esforços contínuos para monitorar e mitigar a exposição aos PFAS na população. No Brasil, ainda não existe uma legislação específica que regulamenta a presença de PFAS ou limites de concentrações em matrizes ambientais. Porém, está em tramitação o projeto de lei PL 2726/2023 que solicita o monitoramento e controle das fontes de emissões, que sejam estabelecidos limites, que haja a fiscalização da produção e do descarte dessas substâncias e que ocorra a remediação de áreas contaminadas por esses produtos químicos.

Figura 1: Linha do tempo de Regulamentação das PFAS por países.



Fonte: Elaboração das autoras com base na referência ITRC, 2022.



Para a determinação das PFAS existem métodos padronizados, o Método EPA 533 é utilizado na detecção de um amplo grupo de PFAS de cadeias curtas, e o Método EPA 537.1 foca em compostos de cadeia mais longa. Ambos utilizam a cromatografia líquida acoplada a um espectrômetro de massa para realizar a quantificação em matriz de águas potáveis, com preparo das amostras por extração de fase sólida para líquida com a utilização de cartuchos *Solid Phase Extraction* (SPE) (EPA, 2024). As amostras são concentradas e ressuspendidas antes da análise. A quantificação é realizada por software que utiliza a razão entre a área do pico do analito integrado, e os resultados são reportados em $\mu\text{g/L}$ ou ng/L (EPA, 2024). Acayaba (2022) realizou a validação do método utilizando padronização externa e obteve curvas todas com linearidade ($R^2 > 0,99$) em água ultrapura e nas amostras de águas superficiais. O limite de quantificação (LQ) determinado com base na relação sinal/ruído foi um fator de concentração de 1000 vezes. A Tabela 2 demonstra alguns PFAS identificados em sua pesquisa com os LQs obtidos. Analisando a Figura 1, pode-se observar que o país que possui mais restrição em relação às regulamentações das PFAS é a Dinamarca, no qual o seu limite máximo permitido é de $0,002 \mu\text{g/L}$ de PFOS e PFOA. Em relação a Tabela 2, com base no método desenvolvido por Acayaba (2022), identificou-se que seria possível realizar o monitoramento dos compostos 2, 4, 5, 6, 7 e 8 (Tabela 2), visto que a técnica utilizada consegue detectar traços dessas substâncias nas amostras. No entanto, é preciso ressaltar que ao realizar uma metodologia com um grupo de vários compostos, há certa dificuldade em manter a estabilidade deles. Devido a isso, torna-se difícil alcançar o mesmo LQ para todos os compostos. Sendo assim, os compostos 1 e 3 estavam acima do limite máximo permitido pela Dinamarca (Tabela 2). Outra limitação que influencia na determinação é o alto custo de reagentes e equipamentos necessários para a realização do ensaio, o que pode dificultar a implementação de um monitoramento abrangente e constante.



Tabela 2: Limites de quantificação

Analito	LQ (ng L ⁻¹)
¹ Ácido perfluoropentanóico	5
² Ácido perfluorooctanóico	2
³ Ácido perfluorooctanossulfônico	5
⁴ Ácido perfluorohexanóico	2
⁵ Ácido perfluoroheptanóico	1,7
⁶ Ácido perfluorobutanóico	1,7
⁷ Ácido perfluorobutanossulfônico	1,7
⁸ Ácido 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctanossulfônico	1,7

Fonte: Acayaba, 2022.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos através da revisão bibliográfica sobre os PFAS demonstram cada vez mais urgência, tanto no Brasil quanto em outras partes do mundo que não possuem regulamentação. No Brasil, embora ainda não exista uma legislação específica, há o Projeto de Lei PL 2726/2023 em tramitação, buscando estabelecer medidas para monitorar, controlar e remediar a contaminação por PFAS. Porém, caso entre em vigor alguma legislação para os PFAS, será um desafio que demandará investimentos e melhorias na infraestrutura de saneamento.



REFERÊNCIAS

ACAYABA, Raphael d'anna. **Segurança Hídrica: Um olhar sobre os impactos do uso e ocupação de solos sobre a qualidade de águas superficiais**. Orientador: Profa. Dra. Cassiana Carolina Montagner. 2022. 75 f. Tese (Doutorado) - Doutorado em Tecnologia, Área de Ambiente, Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Tecnologia, Biblioteca da Faculdade de Tecnologia, 2022.

ABUNADA, Z., et al. An overview of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment: Source, fate, risk and regulations. **Water**, v. 12, n. 12, p. 3590, 2020.

ARVANITI, O. S.; STASINAKIS, ATHANASIOOS, S. Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 524, p. 81-92, 2015.

APPLEMAN, T. D.; et al. Nanofiltration and Granular Activated Carbon Treatment of Perfluoroalkyl Acids. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 740-746, 2013.

BRASIL. Câmara dos Deputados. Projeto de Lei nº2.726 de 2023. Institui a política nacional de controle dos PFAS - substâncias perfluoroalquil e polifluoroalquil, e dá outras providências. Apresentado em 22 mai. 2023. Disponível em: <https://www.congressonacional.leg.br/materias/materias-bicameras/-/ver/pl-2726-2023>. Acesso em 14 de junho de 2024.

BUCK, R. C., et al. Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment Terminology, Classification, and Origins. **Integr. Environ. Assess.Manag**, v.7, p.513-541, 2011.



ESCHAUZIER, C.; et al. Impact of Treatment Processes on the Removal of Perfluoroalkyl Acids from the Drinking Water Production Chain. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 3, p. 1708-1715, 2012.

COLOSI, Lisa M. et al. Peroxidase-mediated Degradation of Perfluorooctanoic Acid. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 28, n. 2, p. 264-271, 2009.

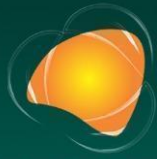
EPA - United States Environmental Protection Agency. **PFAS Analytical Methods Development and Sampling Research**. junho, 2024. Disponível em: <https://www.epa.gov/water-research/pfas-analytical-methods-development-and-sampling-research>. Acesso em: 20 abr. 2024.

ITRC - Interstate Technology & Regulatory Council. **Regulamentação de substâncias Per e Polifluoroalquiladas**. agosto de 2020. Disponível em: https://pfas-1.itrcweb.org/wp-content/uploads/2023/01/Regulamentacao_port_FI_AEM-29Dec-1.pdf. Acesso em: 12 mai. 2024.

INTERSTATE TECHNOLOGY AND REGULATORY COUNCIL (ITRC). **PFAS Fact Sheets**, 2022. Disponível em: <https://pfas-1.itrcweb.org/fact-sheets/>. Acesso em 10 de Julho de 2024.

HAWLEY, E. L.; et al.. Remediation Technologies for Perfluorinated Compounds (PFCs), Including Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA). **Pollution Engineering**, v. 44, n. 5, p. 20-23, 2012.

KUCHARZYK, K. H.; et al. Novel treatment technologies for PFAS compounds: A critical review. **Journal of Environmental Management**, v.204, p.757-764, 2017.



KWON, B. G.; et al. Biodegradation of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an Emerging Contaminant. **Chemosphere**, v. 109, p. 221-225, 2014.

MITCHELL, S. M.; et al. Degradation of Perfluorooctanoic Acid by Reactive Species Generated Through Catalyzed H₂O₂ Propagation Reactions. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 1, n. 1, p. 117-121, 2014.

NTP - National Toxicology Program. **Monografia sobre Imunotoxicidade Associada à Exposição ao Ácido Perfluorooctanóico (PFOA) e Perfluorooctano Sulfonato (PFOS)**. 2016. Disponível em: https://ntp.niehs.nih.gov/sites/default/files/ntp/ohat/pfoa_pfos/pfoa_pfosmonograph_508.pdf. Acesso em: 19 mai. 2024.

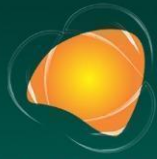
OCHOA-HERRERA, V.; et al. Reductive Defluorination of Perfluorooctane Sulfonate. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 9, p. 3260-3264, 2008.

OLIVEIRA, S.C.; VON SPERLING, M. Análise da confiabilidade de estações de tratamento de esgotos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.12, p. 389-398, 2007.

TAKAGI, S.; et al. Fate of Perfluorooctanesulfonate and Perfluorooctanoate in Drinking Water Treatment Processes. **Water research**, v. 45, n. 13, p. 3925-3932, 2011.

PANIERI, E.; et al. PFAS molecules: a Major Concern for the Human Health and The Environment. **Toxics**, v. 10, n. 2, p. 44, 2022.

TANG, C. Y.; et al. Effect of Flux (transmembrane pressure) And Membrane Properties on Fouling and Rejection of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes Treating Perfluorooctane Sulfonate Containing Wastewater. **Environmental science & technology**, v. 41, n. 6, p. 2008-2014, 2007.



RUIZ, A. S. **Análise da situação brasileira correlacionada ao cenário mundial na aplicação de técnicas de biodegradação em substâncias per e polifluoroalquil (PFAS)**. 2023 . Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de São Paulo, Instituto do Mar, Santos, 2023.

SCHRÖDER, H. Fr et al. Biological Wastewater Treatment Followed by Physicochemical Treatment for the Removal of Fluorinated Surfactants. **Water Science and Technology**, v. 61, n. 12, p. 3208-3215, 2010.

SILVA, K. M. De S. **Descrição das tecnologias de tratamento de água no Brasil e suas distribuições por regiões no país**. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba, Cajazeiras, PB, 2020.

STEINLE-DARLING, E.; REINHARD, M.. Nanofiltration for Trace Organic Contaminant Removal: Structure, Solution, and Membrane Fouling Effects on the Rejection of Perfluorochemicals. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 14, p. 5292-5297, 2008.

SUNDERLAND, E. M., et al. A review of the Pathways of Human Exposure to Poly-and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and Present Understanding of Health Effects. **Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology**, v. 29, n. 2, p. 131-147, 2019.

WANNINAYAKE, D.M. Comparison of currently available PFAS remediation technologies in water: A review. **Journal of Environmental Management**, v.283 , p. 111977, 2021.

ZHANG, S.; et al. Biotransformation potential of 6: 2 fluorotelomer sulfonate 6. **Chemosphere**, v. 154, p. 224-230, 2016.