

## AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CARVÃO ATIVADO DE BAMBU COMO MATERIAL ADSORVENTE NA CONCENTRAÇÃO DE CONTAMINANTES QUÍMICOS PRESENTES NA ÁGUA ATRAVÉS DE UM AMOSTRADOR PASSIVO QUE OPERA À ENERGIA SOLAR: UMA PROVA DE CONCEITO

### RESUMO

A presença de contaminantes de preocupação emergente e biotoxinas aquáticas na água é atualmente uma das principais preocupações ambientais. Ambos podem ser bioacumulados no pescado e, quando ingeridos, podem promover episódios de intoxicação humana. De maneira geral, sua análise exige uma etapa de concentração da amostra que é relativamente laboriosa. Neste sentido, o uso de amostradores passivos parece promissor, pois permitiria concentrar estes compostos na própria etapa de amostragem, antes de chegar ao laboratório, reduzindo custo e tempo de análise. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a eficiência de carvão ativado de bambu na concentração de contaminantes de preocupação emergente (fipronil, cafeína, sulfapiridina) e biotoxinas marinhas (ácido domoico) através de um amostrador passivo que opera à energia solar. Todos os analitos foram adsorvidos nos *pellets* do amostrador, cada qual em diferentes graus. Houve maior eficiência na adsorção de cafeína (353,17 ng), enquanto o ácido domoico foi o analito menos adsorvido (19,79 ng), o que já era esperado, tendo em vista que o *pellet* testado é mais eficiente na retenção de compostos apolares. Sendo assim, o sistema apresentou potencial para ser otimizado e ampliado.

### INTRODUÇÃO

A presença de contaminantes químicos na água é atualmente uma das principais preocupações ambientais. Dentre eles, se destacam os contaminantes de preocupação emergente (CECs) e as biotoxinas aquáticas. Os CECs são caracterizados como substâncias tóxicas de recente interesse devido à identificação de novos efeitos nocivos dos mesmos sobre a saúde humana ou animal ou pela identificação de novas rotas de exposição. Como exemplo, podem ser citados medicamentos veterinários, pesticidas e marcadores de contaminação antropogênica por esgoto, como a cafeína (1). Até o momento, a sua remoção é limitada nas estações convencionais de tratamento de efluentes, tendo em vista que não foram projetadas com esta finalidade. Até mesmo sistemas de tratamento terciário têm demonstrado baixa eficiência na remoção completa destes micropoluentes recalcitrantes. Neste sentido, a realização de estudos avaliando a ocorrência e os efeitos de tais contaminantes nos diferentes compartimentos ambientais como em águas superficiais, são fundamentais para o embasamento de uma análise de risco por parte dos órgãos reguladores. Além dos CECs, as biotoxinas aquáticas também são preocupantes a nível de segurança de alimentos. Ambos os grupos de contaminantes são passíveis de bioacumulação no pescado que, quando consumido, pode promover episódios de intoxicação aguda ou crônica (2).

De maneira geral, os CECs são encontrados em águas superficiais em partes por bilhão ou partes por trilhão, de modo que sua identificação e quantificação pode ser realizada somente após uma etapa de concentração da amostra, assim como é comumente realizado na análise de biotoxinas aquáticas. Entretanto, essa etapa é relativamente laboriosa. Sendo assim, o uso de amostradores passivos pode se tornar uma estratégia promissora, uma vez que permitiria concentrar estes compostos na

própria etapa de amostragem, antes de chegar aos laboratórios oficiais e, conseqüentemente, reduzir custo e tempo de análise (3). A concentração de contaminantes químicos em amostradores passivos de água ocorre através de uma fase receptora (adsorvente) presente no dispositivo, e que pode ser posteriormente retirada e transportada até o laboratório para realização da análise química. Além de proporcionar fatores de concentração muito elevados, a extração *in situ* fornece dados muito precisos e uma imagem mais ampla e confiável do cenário investigado, quando comparada à amostragem clássica. Contudo, um número muito limitado destes dispositivos está comercialmente disponível (4). Neste sentido, foi proposto pelos autores do presente trabalho o uso do sistema REACQUA, o qual é simples, barato, opera por energia solar e tem sido extensivamente estudado, principalmente se tratando da purificação de água (3).

O sistema REACQUA consiste em um protótipo flutuante cuja parte inferior está em contato com a água potencialmente contaminada, permitindo com que seja absorvida por capilaridade. À medida que a energia solar promove o aquecimento da película aquosa formada, e sua evaporação, é obtida água destilada na cúpula de condensação e, por outro lado, a concentração dos contaminantes no adsorvente, o qual pode ser coletado para fins de análise química (3). Até o momento, uma primeira prova de conceito já realizada pelos autores, apresentou bons resultados na concentração de alguns contaminantes utilizando carvão ativado de bambu como material adsorvente através deste sistema (5). Sendo assim, o presente trabalho tem o objetivo de dar continuidade ao estudo já realizado, ampliando a variedade e o número de analitos no experimento.

## OBJETIVOS

O objetivo geral foi avaliar a eficiência de carvão ativado de bambu na concentração de CECs (fipronil, cafeína, sulfapiridina) e biotoxinas marinhas (ácido domoico) via amostrador passivo com simulador de energia solar. Os objetivos específicos incluíram avaliar a concentração dos contaminantes na água em diferentes tempos e no material adsorvente ao final do experimento.

## METODOLOGIA

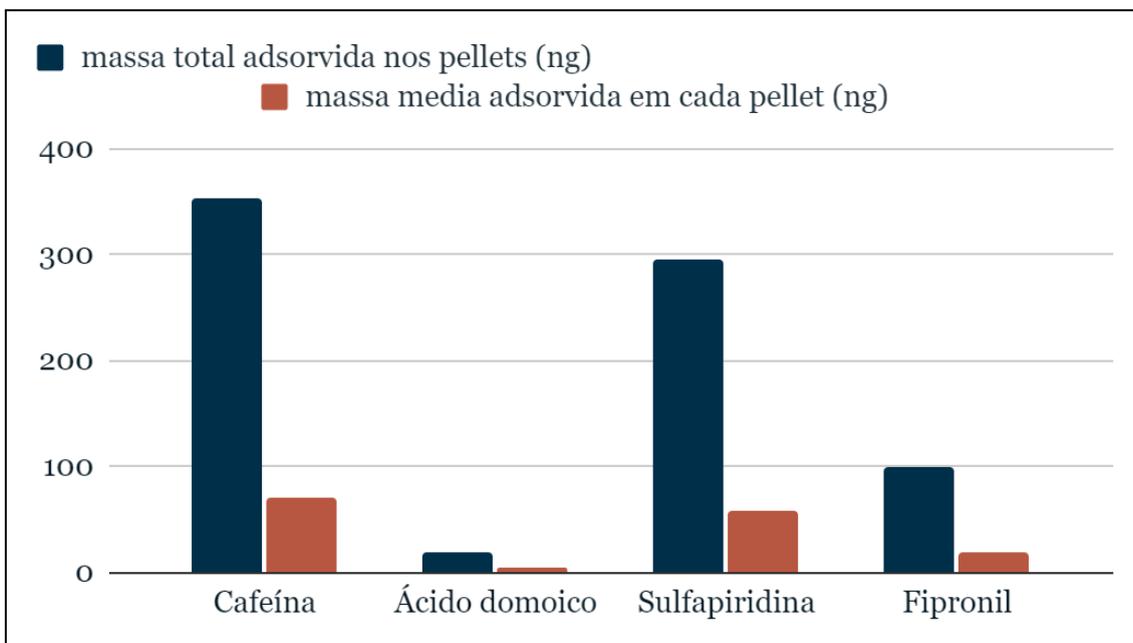
A prova de conceito foi realizada em uma cuba de vidro contendo 300 ml de uma solução composta por água ultrapura fortificada com padrões analíticos ( $50 \text{ ng mL}^{-1}$  de fipronil, cafeína e sulfapiridina; e  $20 \text{ ng mL}^{-1}$  de ácido domoico). O amostrador passivo contendo 6 *pellets* de carvão ativado de bambu (aproximadamente  $6 \text{ cm}^2/\text{pellet}$ ) foi colocado sob a superfície da solução e a cuba foi fechada. Uma lâmpada de halogênio foi mantida sob o sistema de modo a simular a energia solar. A temperatura da solução foi monitorada através de um termômetro de máximas e mínimas com sensor mergulhado na solução. Aliquotas da solução foram tomadas no tempo zero e nos intervalos de 24, 72 e 90 horas, quando então o experimento foi interrompido e os *pellets* de carvão ativado de bambu foram removidos e submetidos à extração dos contaminantes adsorvidos. Todas as amostras da solução foram tomadas e analisadas em triplicata. Os pellets foram analisados em sextuplicatas reais, sendo que um *pellet* apresentou problemas de posicionamento durante o desenvolvimento do experimento e

seus dados foram desconsiderados. As amostras foram analisadas em sistema de LC-MS/MS e quantificadas usando uma curva de calibração contendo todos os analitos no intervalo de concentração de 10 a 100 ng.mL<sup>-1</sup>. Todas as curvas apresentaram coeficientes de correlação linear satisfatórias ( $R^2 > 0,97$ ).

## RESULTADO E DISCUSSÃO

Através da Figura 1, é possível observar que todos os analitos foram adsorvidos nos *pellets* do amostrador, cada qual em diferentes graus. A maior eficiência na concentração dos analitos ocorreu com a cafeína (353,17 ng foram adsorvidos, com uma média de 70,63 ng/*pellet*) ao passo que a menor foi observada para o ácido domoico (19,79 ng, com média de 3,95 ng/*pellet*). A baixa adsorção de ácido domoico já era esperada, tendo em vista que o carvão ativado apresenta maior efetividade para retenção de compostos apolares (6).

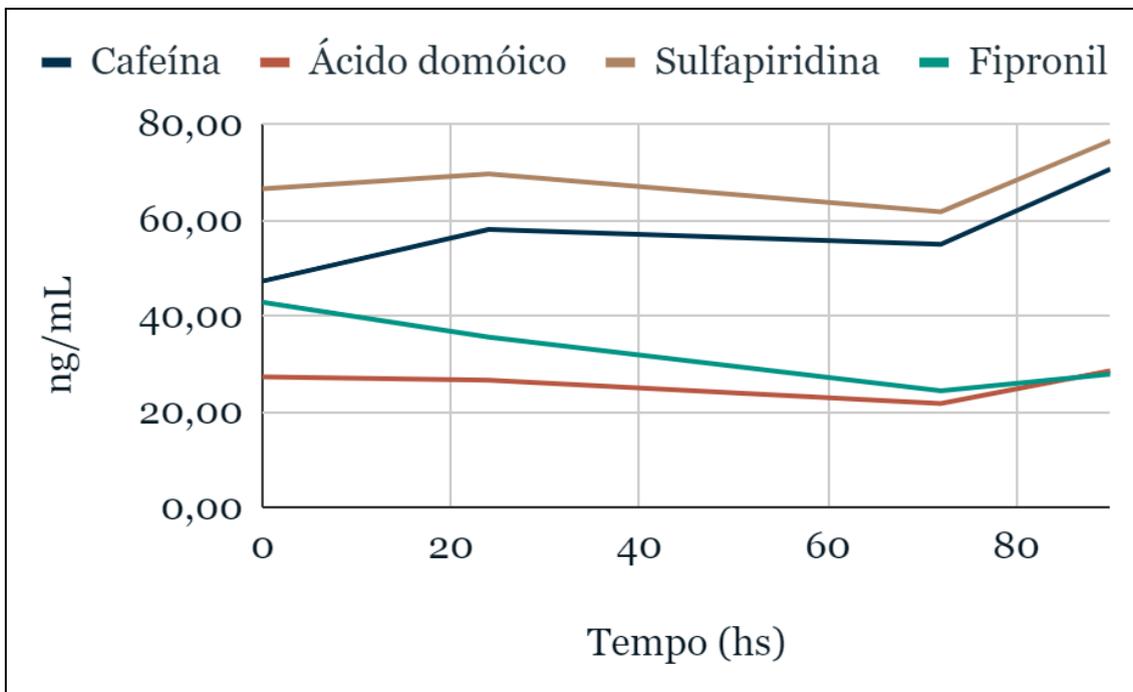
**Figura 1.** Massa total de CECs (fipronil, cafeína, sulfapiridina) e biotoxinas marinhas (ácido domoico) adsorvida nos *pellets* e massa média adsorvida em cada *pellet* (n=5) após 90 horas.



A variação da temperatura da solução teste durante o experimento foi de 16,1 a 32,2 °C. Uma vez que o sistema não era hermeticamente fechado, foi observada evaporação de parte da solução no decorrer do experimento, em especial após 72h, onde todos os analitos apresentaram um aumento na concentração (Figura 2). Com base nestes resultados, foi estimada uma perda de volume em torno de 35 ml durante o experimento. Aplicando essa correção, foi verificado que houve uma queda contínua ainda que relativamente baixa da concentração de sulfapiridina e ácido domoico. O fipronil sofreu um decréscimo superior aos demais analitos, o que pode ser atribuído à processos de transformação, como fotólise e hidrólise (7), que fogem do escopo do presente trabalho, mas que serão levados em consideração em futuros estudos. Já em

relação à cafeína, foram observados aumentos quase que contínuos na concentração, o que talvez possa ser atribuído a erro experimental aleatório.

**Figura 2.** Variação da concentração de CECs (fipronil, cafeína, sulfapiridina) e biotoxinas marinhas (ácido domoico) na solução teste.



De maneira geral, o sistema de amostragem passiva apresentou eficácia satisfatória. O êxito obtido na prova de conceito demonstra que o sistema tem potencial para ser otimizado e ampliado. Sendo assim, a presente equipe pretende realizar futuros estudos em maior escala e com sistemas mais complexos em termos de materiais adsorventes empregados, bem como de controle das variáveis e das ferramentas de monitoramento de CECs e biotoxinas aquáticas.

## CONCLUSÃO

O sistema de amostragem passiva viabilizou com que efetivamente a água penetrasse no sistema por capilaridade, permitindo a adsorção dos contaminantes no *pellet* de carvão ativado de bambu e sendo posteriormente evaporada por ação do calor promovido pelo simulador de energia solar. Todos os analitos foram adsorvidos nos *pellets* do amostrador, cada qual em diferentes graus. Houve maior eficiência na adsorção de cafeína (353,17 ng), enquanto o ácido domoico foi o analito menos adsorvido (19,79 ng), o que já era esperado, tendo em vista que o *pellet* testado é mais eficiente na retenção de compostos apolares. O sistema utilizado no presente trabalho possui área superficial muito reduzida (aproximadamente 6 cm<sup>2</sup>/*pellet*), com apenas 6 nichos para colocação dos *pellets*. Entretanto, a prova de conceito foi concluída com êxito, demonstrando que o sistema tem potencial para ser otimizado e ampliado. Sendo

assim, futuros estudos pretendem ser realizados pela equipe, em maior escala e com sistemas mais complexos em termos de materiais adsorventes empregados, bem como de controle das variáveis e das ferramentas de monitoramento.

## **AGRADECIMENTOS**

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – código de financiamento 001, e com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC) - código de outorga do projeto 2022TR001403.

## **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

1. JUNAID, M., ZANAIB, S. M., XU, N., SADAF, M., MALIK, R N., WANG, J. Antibiotics and antibiotic resistant genes in urban aquifers. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, p. 100324, 2021.
2. SODRÉ, Fernando Fabriz; DUTRA, Priscila Mendonça. Pharmaceuticals and personal care products as emerging micropollutants in Brazilian surface waters: a preliminary snapshot on environmental contamination and risks. **Ecletica Quimica**, v. 43, p. 22-34, 2018.
3. HOFF, R., VOGELMANN, E. S., MELO, A. P. Z., DEOLINDO, C. T. P., MEDEIROS, B. M. S., DAGUER, H. Reacqua: A low-cost solar still system for the removal of antibiotics from contaminated effluents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106488, 2021.
4. RIMAYI, C., CHIMUKA, L., GRAVELL, A., FONES, G. R., MILLS, G. A. Use of the Chemcatcher® passive sampler and time-of-flight mass spectrometry to screen for emerging pollutants in rivers in Gauteng Province of South Africa. **Environmental monitoring and assessment**, v. 191, n. 6, p. 1-20, 2019.
5. FITARELLI, B., FABICHAK, A. DEOLINO, C. T. O., KLEEMANN, C., HOFF, R. First proof of concept of a new passive sampler for marine biotoxins. In: XXII CONGRESSO BRASILEIRO DE TOXICOLOGIA, 22., 2022, Balneário Camboriu. **Livro de resumos**. Balneário Camboriu: apoio da Sociedade Brasileira de Toxicologia, Fapesc e Cnpq, 2022. p. 97-97.
6. FERNANDES, Francisco Victor Marinho et al. **Avaliação do hidróxido de potássio como agente ativante para síntese de carbono ativado a partir do sabugo de milho**. 2019. 11 f. Trabalho de Conclusão (Graduação) - Curso de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró, 2019.
7. IRIA, A. R. B. **Efeitos da presença de antibióticos nas origens de água. Contribuição para o estudo da sua remoção através de sistemas de tratamento de águas**. 2018. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências de Engenharia do Ambiente, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2018.