

DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DO CONTAMINANTE EMERGENTE TRICLOSAN UTILIZANDO LUZ UV/H₂O₂

VILSON CONRADO DA LUZ ^{1*}, SUZANA FÁTIMA BAZOTI², LAURA BEHLING³,
CLARISSA DALLA ROSA ⁴, GEAN DELISE LEAL PASQUALI ⁵

1 INTRODUÇÃO

Triclosan (TCS) é um antimicrobiano de amplo espectro extensivamente utilizado em sabonetes e outros produtos de cuidado pessoal. Tal composto pertence a classe de contaminantes emergentes. Os contaminantes emergentes não possuem regulamentações para limites em corpos hídricos e acarretam em diversos riscos ao ambiente. Processos tradicionais de tratamento em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) e Estações de Tratamento de Água (ETA) já mostraram dificuldades na remoção desta classe de contaminantes, em virtude disso, é necessário o implemento de tratamentos de polimento que acarretem na degradação destes poluentes.

O processo fotolítico é baseado no fornecimento de energia através da radiação ($E_{\lambda} = h\nu$) a uma molécula, a substância absorve os fótons de energia e alcança níveis específicos de estados de excitação, níveis estes, suficientes para excitação dos elétrons e formação de radicais livres que atuarão sob o contaminante orgânico (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020). A utilização conjunta da radiação UV e do promotor de radicais H₂O₂ acarreta na clivagem fotolítica da molécula de peróxido de hidrogênio, em dois radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (MIKLOS et al., 2018), como mostra a Equação 1.



O radical hidroxila é um agente oxidante forte, não seletivo, que atuará sobre a oxidação dos poluentes orgânicos e organometálicos presentes na solução, assim podendo resultar em sua mineralização nas formas de íons inorgânicos, H₂O ou CO₂ (CUERDA-CORREA; ALEXANDRE-FRANCO; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, 2020). Neste trabalho foi avaliada a implementação de um sistema oxidativo avançado baseado em radiação UV e UV/H₂O₂ para degradação de TCS em efluente sintético.

^{1*} Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal da Fronteira Sul, *Campus Erechim*, contato: vilson.luz@estudante.uffs.edu.br

² Mestre, Universidade Federal da Fronteira Sul, *Campus Erechim*,

³ Mestre, Universidade Federal da Fronteira Sul, *Campus Erechim*,

⁴ Doutora, Universidade Federal da Fronteira Sul, *Campus Erechim*, **coorientadora**

⁵ Doutora, Universidade Federal da Fronteira Sul, *Campus Erechim*, **orientadora**

2 OBJETIVO

Avaliar a aplicação dos processos de fotólise direta (UV) e peroxidação fotoassistida (UV/H₂O₂), como tecnologia de polimento final para degradação do contaminante emergente triclosan em efluente sintético.

3 METODOLOGIA

Os ensaios ocorreram em reator de 2 L, protegido do escuro e equipado com uma lâmpada UV ($\lambda = 254$ nm). Foram avaliados o efeito da concentração do contaminante (8,89 – 17,79 mg L⁻¹), utilizando valores de referência apresentados pela literatura (Iovino et al. 2019) a mineralização e as frações de espécies químicas presentes, através da variação do pH (pH = 3,6; 6,0; 9,4), em soluções tamponantes. No sistema UV/H₂O₂ foram estudadas diferentes concentrações de H₂O₂ (5, 10 e 15 mg L⁻¹) para oxidação dos contaminantes, em solução tampão pH 6,0. Os ensaios cinéticos ocorreram entre 75 – 270 min de irradiação. As cinéticas de reação foram ajustadas matematicamente ao modelo de pseudo-primeira ordem ($-k^*t = \ln(C_t/C_0)$).

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi determinada utilizando metodologia apresentada por Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (APHA; AWWA; WEF, 2005), método 5520 D. O COT foi determinado através de um analisador de carbono orgânico total (Shimadzu TOC-L CPN), pela diferença do carbono total e carbono inorgânico.

As concentrações foram determinadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo LCMS-2020, equipado com uma coluna C18, 5 μ m de diâmetro, 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno, e detector SPD-M20A de rede de fotodiodo. Sendo as curvas analíticas executadas utilizando Triclosan ($\geq 97,0$ %, Sigma-Aldrich). A análise ocorreu por eluição em modo isocrático, sendo a fase móvel composta por 80% metanol (grau LC-MS, Honeywell) e 20% água ultrapura (> 18 M Ω cm, milli-Q Q-POD). Sendo o limite de detecção de 0,05 mg L⁻¹.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Efeito da concentração a fotólise direta

A foto-oxidação de TCS não mostrou ser diretamente afetada pela concentração inicial do contaminante até o limite de 15,15 mg L⁻¹, sendo esta concentração $> 99\%$ degradada em 1h min de exposição. Acima deste limite de concentração (TCS₀ = 17,80 \pm 0,44 mg L⁻¹), foi observada uma

queda na velocidade de degradação, sendo então obtida uma eficiência oxidativa de 87% em 1h de irradiação.

4.1. Efeito da especiação química sobre a fotólise direta

A oxidação de TCS utilizando o sistema de fotólise direta em pH 9,4 ($TCS_0 = 15,10 \pm 0,43$ mg L⁻¹), mostrou-se muito mais eficiente, obtendo neste pH, 98,73% de oxidação em 10 min, sendo que em 12 min a concentração de TCS já estava abaixo do nível de detecção do cromatógrafo. Quando os experimentos ocorreram em pH 6,0, esse resultado só foi obtido entre 60 e 100 min. A forma desprotonada de TCS mostrou ser mais suscetível a degradação por fotólise direta do que sua forma molecular. Iovino et al. (2019) utilizaram um sistema de fotólise direta UV em pH 6,0 e concentrações de 4,48 – 17,89 mg L⁻¹ em 100 mL, concluíram que 80% da concentração inicial foi degradada nos primeiros 5 min.

4.2. Efeito do H₂O₂ no sistema UV/H₂O₂

Os resultados obtidos para degradação de TCS por UV/H₂O₂ ($TCS_0 = 15,46 \pm 0,31$ mg L⁻¹, pH = 6,0), mostraram que a eficiência está inversamente relacionada com a concentração de H₂O₂ utilizada, sendo as menores concentrações as fontes de maiores taxas de oxidação. A utilização de 5 mg L⁻¹ de H₂O₂ degradou 97.69 % de TCS no efluente sintético em 15 min, estando abaixo do limite de detecção entre 15 e 30 min de irradiação.

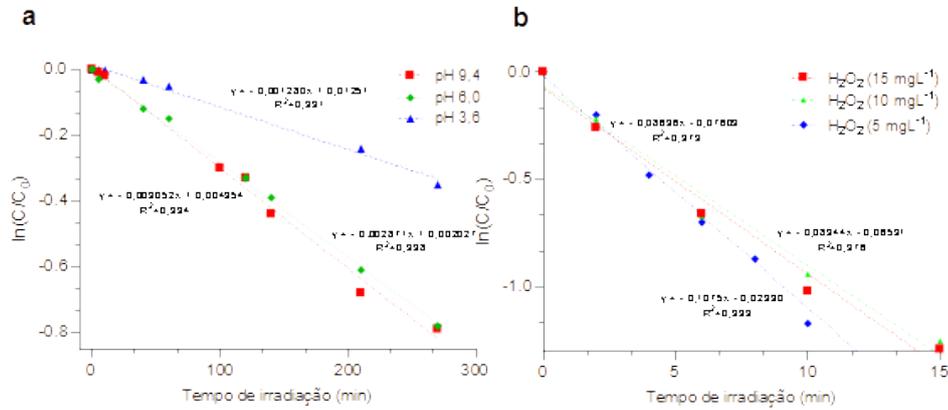
Com o aumento da concentração de oxidante, utilizando 10 e 15 mg L⁻¹ de H₂O₂, o TCS esteve abaixo do limite de detecção apenas entre 30–60 min e entre 60–75 min, respectivamente. Huang et al., 2018 reportou a eficiência do processo UV/H₂O₂ na degradação de TCS, obtendo cerca de 82,2% do contaminante alvo oxidado, mostrando a importância da [•]OH na decomposição dos poluentes.

O H₂O₂ não mostrou ser totalmente decomposto pelo sistema, sendo encontrado seu residual em todos os tratamentos.

4.3. Cinéticas de pseudo-primeira ordem

A Figura 1 apresenta os modelos cinéticos de degradação de TCS ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem ($-k't = \ln(C_t/C_0)$), em diferentes valores de pH e concentrações de H₂O₂, apresentando como parâmetro fixo a concentração inicial dos contaminantes alvo.

Figura 1 – Cinéticas de degradação pelos sistemas (a) UV em pH = 9,4, 6,0 e 3,6, e (b) UV/H₂O₂ com [H₂O₂] = 15, 10 e 5 mg L⁻¹ em pH 6,0 para TCS. [TCS]₀ = 15,46 ± 0,31 mg L⁻¹. As linhas representam o modelo de pseudo-primeira ordem



A constante de degradação $k^{\circ}_{TCS^-}$ foi superior a k°_{TCS} , sendo o contaminante alvo degradado mais rapidamente quando os valores de pH aumentaram de 3,6 para 9,4. A especiação química mostrou que o sistema de fotólise direta UV em pH 9,4 é mais eficiente na foto-oxidação do contaminante.

4.4. Mineralização

Apesar das altas taxas de oxidação de TCS obtidas neste estudo, os resultados de COT e DQO mostraram que o contaminante não foi inteiramente mineralizado pelos sistemas de fotólise direta UV e UV/H₂O₂ (TCS₀ = 15,46 ± 0,31 mg L⁻¹). Para o sistema de fotólise direta, a taxa de mineralização mais alta foi obtida de 47,27% em pH 9,4 após 270 min de tempo de irradiação para remoção de COT. No sistema UV/H₂O₂ foi obtido 10,97% de remoção de COT com a utilização da maior concentração de H₂O₂ após 75 min. O sistema não foi capaz de mineralizar completamente o contaminante, apresentando altos valores de COT e DQO após o tratamento, sugerindo assim a ocorrência de fototransformação.

5 CONCLUSÃO

Os processos UV e UV/H₂O₂ obtiveram bons resultados para utilização como polimento final, sendo a utilização da fotólise direta suficiente para degradação do TCS. O sistema direto UV é altamente afetado pela diferença de espécies químicas no efluente. Para TCS o sistema otimizado é beneficiado em pH 9,4 quando é majoritariamente existente a espécie aniônica. De maneira geral, a boa eficiência de remoção em valores de pH mais alcalinos ou próximos da neutralidade são pontos positivos para o tratamento de efluentes líquidos, do ponto de vista econômico. O sistema em pH

9,4 obteve valores abaixo do nível de detecção do cromatógrafo após 10 min, e o maior valor de k' , sendo este o melhor resultado obtido para degradação de TCS. Assim, para tal contaminante não é necessário o incremento de catalisadores para acelerar a oxidação, reduzindo custos do tratamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CUERDA-CORREA, E. M.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. **Water (Switzerland)**, v. 12, n. 1, 2020.

HUANG, Y. et al. Efficient degradation of cytotoxic contaminants of emerging concern by UV/H₂O₂. **Environmental Science Water Research & Technology**, v. 4, p. 1272–1281, 2018.

IOVINO, P. et al. Triclosan photolysis: operating condition study and photo-oxidation pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 377, n. February, p. 121045, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.132>>.

MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018.

Palavras-chave: Cinéticas. Fármacos. Fotodegradação. Processos oxidativos avançados.

Nº de Registro no sistema Prisma: PES 2020-0339.

Financiamento: FAPERGS

