

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO PROCESSO FOTOFENTON NO TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA COM 5-CLORO-2-(2,4-DICLOROFENOXI)FENOL

Fernanda Palmieri Arbulu¹; José Luiz Fejfar²

¹ Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

² Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

Resumo. *O triclosano, ou 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol, é um agente germicida que tem sido amplamente usado em produtos de higiene pessoal e em outros bens de consumo. Avaliou-se a eficiência do processo foto-Fenton na redução da matéria orgânica, em água contaminada com triclosano empregando-se o reagente de Fenton no processo oxidativo, sob irradiação UVC – processo foto-Fenton. Os experimentos foram efetuados em água contaminada com o triclosano e em água contendo surfactantes ou íons cloreto. Para determinar a melhor condição com relação ao abatimento da carga orgânica inicial foram efetuados experimentos variando-se a concentração do reagente de Fenton, de cloreto, e de surfactante. Os processos oxidativos avançados (POA) foram efetuados em reator batelada. O acompanhamento do processo de degradação foi realizado por meio das análises de Carbono Orgânico Total (COT) e por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). O processo foto-Fenton foi capaz de remover o triclosano e mineralizar os produtos de sua degradação na ausência de interferentes. Os íons cloreto afetam negativamente o POA enquanto que é incerto o papel do surfactante. A remoção do triclosano e da carga orgânica, na melhor condição de trabalho, foi de 99,8% e a carga orgânica ficou abaixo do limite de detecção do aparelho empregado.*

Introdução

O composto bactericida triclosano – 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol – é comumente usado como aditivo em plásticos, em produtos têxteis e em produtos de uso pessoal como sabões e dentífricos, Figura 1.

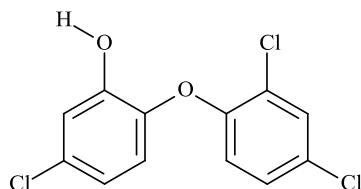


Figura 1. Estrutura do triclosano.

A população em geral é exposta ao triclosano por causa de sua prevalência em uma variedade desses produtos, bem como através de água contaminada. Buthi et al. (2011) estimaram em 350 toneladas a quantidade de triclosano vendida por ano como matéria prima de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal em todo mundo.

É preocupante que Ying e Kookana (2007) tenham verificado que o triclosano seja encontrado em água tratada e em rios que a recebem após seu tratamento. Os autores ressaltam que processos de adsorção pelo sedimento, em estações convencionais de tratamento de esgoto, exerçam um papel muito grande na remoção dessa substância, mas não o suficiente para sua completa remoção.

Estudos têm revelado a presença do triclosano em leite materno, em amostras de plasma e urina (Allmyr et al., 2006), no ambiente aquático (Adolfsson-Erici et al., 2002), em sedimentos marinhos (Fernandes et al., 2011), em água do mar (Xie, 2008) e em água doce (Ying e Kookana, 2007).

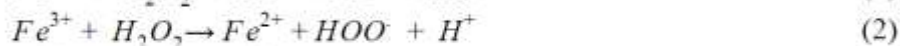
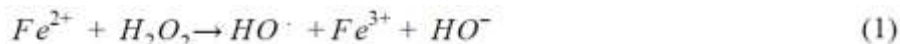
Alguns trabalhos publicados sugerem que o triclosano possa não ser seguro para os seres humanos podendo causar tumores no fígado (Yueh et al., 2014), reações alérgicas à comida, aos medicamentos e à insetos – anafilaxia – (Sicherer e Leung, 2013). Zorrilla et al. (2009) demonstraram que o triclosano afeta a concentração de hormônios da tireoide em ratos jovens.

Outro grande problema é que produtos de degradação natural do triclosano possam gerar dioxinas no meio ambiente (Aranami e Readman, 2007) (Buth et al., 2010). Um dos produtos de degradação natural do triclosano é o metil-triclosano que tem sido encontrado em água doce, havendo evidências de bioacumulação (Balmer et al., 2004) e de toxicidade (Farré et al., 2008).

Alternativas de tratamento de efluentes como os processos oxidativos avançados (POAs) têm despertado grande interesse nas últimas décadas e podem ser uma opção viável para redução desses contaminantes no ambiente, principalmente no caso de substâncias pouco biodegradáveis e de elevada toxicidade. Os POAs consistem na degradação parcial ou completa conversão em dióxido de carbono - mineralização - de compostos orgânicos pelo emprego de agentes oxidantes concomitantemente com a formação de radicais hidroxila. A degradação da matéria orgânica ocorre por meio de oxidação pela ação dos radicais hidroxila (HO^\cdot) que são muito reativos e pouco seletivos (Nogueira et al., 2009).

A geração de radicais hidroxila por meio da reação entre íons ferrosos e o peróxido de hidrogênio constitui o processo denominado Fenton, equação 1. A eficiência da geração de radicais hidroxila por esse método pode ser aumentada pela ação de irradiação eletromagnética (UV-Vis.) o que denomina-se processo foto-Fenton, equação 5. A fotólise direta do peróxido de hidrogênio também pode contribuir para o aumento dos radicais hidroxila, equação 4. Uma vez gerados os radicais hidroxila sofrem reações em cadeia de diversos modos dependendo da estrutura do contaminante orgânico.

As principais reações responsáveis pela geração e consumo dos radicais hidroxila são mostradas a seguir.



Reações que promovam o consumo dos radicais hidroxila na ausência da matéria orgânica ou que gerem radicais de maior estabilidade são prejudiciais ao POA, equações 2, 3 e 6. A reação mostrada na equação 5 é importante no processo foto-Fenton por gerar radicais hidroxila, sem consumir o peróxido de hidrogênio, e provocar a redução dos íons férricos fechando o ciclo catalítico. Após sua geração, os radicais hidroxila podem participar de reações de adição eletrofílica, de reações de abstração de átomos de hidrogênio ou de reações de transferência de elétrons com substratos orgânicos. (Tang, 2003).

Neste trabalho foi estudada a influência a degradação do triclosano pela aplicação do processo foto-Fenton. A quantidade empregada de peróxido de hidrogênio, a influência da presença de surfactante e de íons cloreto na degradação do triclosano, em água destilada poluída artificialmente com o mesmo, foram as variáveis estudadas.

Materiais e Métodos

Reagentes:

Os reagentes empregados foram usados sem purificação prévia e são listados a seguir:
Ácido fosfórico P.A. reagente ACS $\geq 85\%$ (Sigma-Aldrich)

Ácido sulfúrico reagente ACS 95 - 98% (Sigma-Aldrich)
Biftalato de potássio P.A. (Merck S.A.)
Cloreto de sódio (Vetec Química Fina)
Hidróxido de sódio P.A. (Vetec Química Fina)
Lauril sulfato de sódio 90% (Dinâmica Química Contemporânea Ltda.)
Metanol grau cromatográfico (Sigma-Aldrich)
Metavanatado de amônio P.A. (Sigma-Aldrich)
Peróxido de hidrogênio 30% Suprapuro (Merck S.A.)
Persulfato de sódio P.A. (Sigma-Aldrich)
Sulfato ferroso heptahidratado P.A. reagente ACS $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich)
Sulfito de sódio P.A. (Riedel-de-Haën)
Triclosano P.A. (Sigma-Aldrich)

Determinações analíticas:

Os valores do carbono orgânico total (COT) foram obtidos empregando-se o Analisador de Carbono Orgânico Total Sievers InnovOx 900 (GE Water & Process Technologies Analytical Instruments) usando-se como agente oxidante o persulfato de sódio em meio aquoso ácido (condições padrão do aparelho: 1% (v/v) de ácido fosfórico 6M e 30% (v/v) de persulfato de sódio 30% (m/v) são adicionados à amostra da solução a ser analisada, a oxidação sendo feita no estado supercrítico da água). O aparelho foi calibrado usando-se soluções padrão de biftalato de potássio seco em estufa a 110 °C até peso constante.

O triclosano, no meio reacional, durante os experimentos de degradação, foi quantificado por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Com a finalidade de cessar a reação de oxidação foram adicionados 5 mL de metanol grau cromatográfico a uma amostra de 20 mL de meio aquoso contaminado com triclosano em um balão volumétrico de 25 mL e o menisco acertado. As amostras foram filtradas empregando-se uma membrana de politetrafluoretileno (0,45 μm) e quantificadas por meio de padronização externa empregando-se um cromatógrafo em fase líquida marca Agilent modelo 1260 infinity constituído de bomba quaternária, sistema de injeção automático, compartimento de coluna termostatizado e sistema de detecção por rede de diodos. Empregou-se uma coluna de fase reversa C-18 (Agilent Nucleosil - 100-5 C18 - 4,0 x 125 mm) e como fase móvel uma mistura previamente preparada contendo 75 % de metanol grau cromatográfico e 25% de água deionizada (V/V), acidificando o meio com ácido fosfórico P.A. até pH 3,0. A fase móvel foi filtrada em membrana de celulose (0,45 μm). O fluxo empregado foi de 1,0 mL min⁻¹ e a coluna foi termostatizada em 30,0 °C. A análise foi efetuada em modo isocrático injetando-se 50 μL da amostra preparada com metanol. A detecção foi feita por absorbância em 230 nm. (Song et al., 2012)

A determinação da concentração do peróxido de hidrogênio foi efetuada por método espectrofotométrico empregando-se um espectrofotômetro de feixe simples LaMotte®, marca SmartSpectro® pelo método do vanadato de amônio (Nogueira, Oliveira, & Paterlini, 2005).

A variação do pH do meio reacional foi medida por meio de pHmetro Tecnal modelo TEC-2, munido de eletrodo de vidro instalado em linha na recirculação do reator, figura 2.

Reator fotoquímico:

O reator batelada empregado neste trabalho é um reator microprocessado de 2 L encamisado da marca Atlas Potassium da Syrris Brasil Importação e Comércio de Instrumentos Analíticos e Científicos Ltda. Para a recirculação do meio reacional foi utilizada uma bomba de diafragma, marca ProMinent, modelo Beta/4. Neste reator acoplou-se um fotoreator de 75,8 mL constituído de uma lâmpada germicida de 36 W (emissão de 13 W UVC por actinometria) envolvida por um tubo de FEP (copolímero de hexafluoropropileno e tetrafluoroetileno transparente à radiação UV – 70% de transmitância em relação ao quartzo; dimensões: 6,35 x

4,76 x 4270 mm), Figura 2. O conjunto da lâmpada UVC e do tubo de FEP foi contido em uma carcaça de alumínio polido. As amostras destinadas à determinação da carga orgânica (COT), da concentração de peróxido de hidrogênio e à cromatografia líquida de alta eficiência foram retiradas a partir da tomada de amostra 1, Figura 2, durante os experimentos, ao longo do tempo. O valor do pH quando necessário, durante o experimento, foi anotado a partir do equipamento em linha.

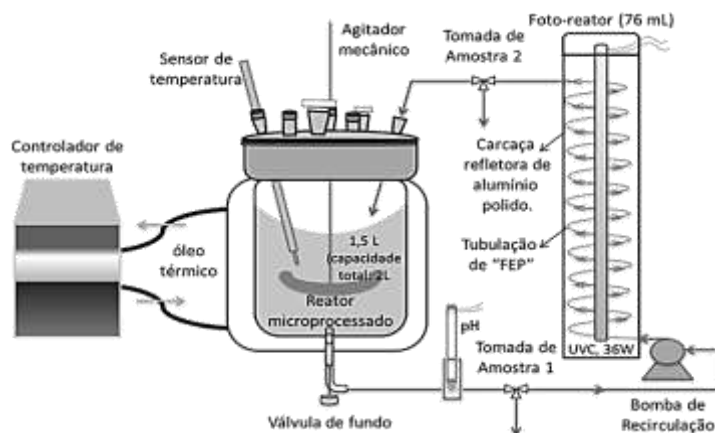


Figura 2. Esquema do reator fotoquímico em batelada com recirculação

Procedimento geral dos ensaios de degradação do triclosano:

Nos ensaios empregando-se o reator batelada, figura 2, o volume do afluente aquoso contendo triclosano foi fixado em 1,5 L e a temperatura mantida em 25 °C em todos os experimentos. A agitação do meio reacional foi fixada em 300 rpm empregando-se um agitador tipo âncora. A recirculação foi fixada em 28,6 L h⁻¹.

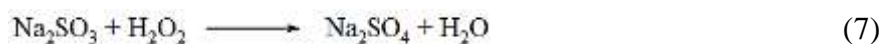
Com a finalidade de facilitar a dissolução, o triclosano (12,5 mg L⁻¹, solução saturada em água), este foi previamente dissolvido em uma pequena amostra de hidróxido de sódio aquoso e adicionado a 1,5 L de água destilada. O meio reacional foi acidificado empregando-se ácido sulfúrico diluído (diluição de 1:3 em volume, ácido sulfúrico : água desionizada) de modo que o pH inicial do meio reacional atingisse cerca de 2,3. O catalisador - Fe⁺² - foi então adicionado na forma de sulfato ferroso heptahidratado.

Quando requerido o cloreto de sódio ou o lauril sulfato de sódio foram adicionados à água contaminada com triclosano para verificar sua influência no processo oxidativo.

Nos ensaios onde a influência da irradiação UVC foi testada a lâmpada germicida do reator fotoquímico foi ligada.

A adição de peróxido de hidrogênio foi efetuada após a adição dos demais reagentes demarcando o início do processo oxidativo. As quantidades empregadas de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos – reagente de Fenton – foram variadas para determinar sua influência no POA.

Amostras colhidas do processo oxidativo foram analisadas por meio da variação da concentração dos poluentes por cromatografia líquida (HPLC), por meio da análise do carbono orgânico total (COT) e espectrofotometricamente no caso do peróxido de hidrogênio. Para que o processo oxidativo fosse interrompido empregou-se bissulfito de sódio às amostras destinadas ao COT, impedindo continuidade da reação, equação (7), sem contribuir para o aumento da carga orgânica, e metanol às amostras destinadas ao HPLC, já que este é oxidado muito facilmente em relação à maioria dos substratos orgânicos.



Condições de reação empregadas:

A Tabela 1 lista as condições iniciais empregadas nos experimentos efetuados.

Tabela 1 – Condições empregadas no estudo de degradação de triclosano presente em matriz aquosa.

Experimento n°	[H ₂ O ₂] (mg.L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mg.L ⁻¹)	pH	Surfactante (g.L ⁻¹)	Cloreto (%)
1 [#]	0,0	0,0	2,7	0,0	0,0
2	13	0	2,3	0,0	0,0
3	25	0	2,2	0,0	0,0
4	50	0	2,7	0,0	0,0
5	100	0	2,2	0,0	0,0
6	13	10	2,5	0,0	0,0
7	25	10	2,3	0,0	0,0
8	50	15	2,4	0,0	0,0
9*	25	10	2,8	0,5	0,0
10	25	10	2,4	0,5	0,0
11	25	11	2,2	1,0	0,0
12	25	10	2,2	0,0	0,5
13	25	10	2,5	0,5	0,5
14	25	10	2,2	0,5	0,5

[#] Somente empregou-se irradiação do meio reacional. * Experimento efetuado na ausência de triclosano.

Resultados e Discussão

A Tabela 2 mostra as porcentagens finais de remoção de matéria orgânica e triclosano ao final do processo oxidativo, para todos os casos estudados, após 120 minutos de reação.

Tabela 2 – Resultados finais de remoção do triclosano e do COT em diferentes condições experimentais.

Experimento n°	1 [#]	2	3	4	5	6	7	8	9*	10	11	12	13	14
Remoção triclosano (%)	99,6	99,7	99,8	99,6	100*	99,9	99,8	99,8	-	99,6	99,8	n.d.	98,9	99,9
Remoção COT (%)	15	59	49	67	84	99	100	100	6	1	4	0	0,5	4

[#] Somente empregou-se irradiação do meio reacional. * Abaixo do limite de detecção do método * Experimento efetuado na ausência de triclosano. **n.d.** Não detectado durante as análises cromatográficas.

O experimento 1 foi efetuado somente irradiando-se o meio reacional. Percebeu-se nesse experimento um rápido desaparecimento do poluente (CLAE, figura 3a), no entanto a carga orgânica permaneceu elevada ao final do tempo de reação (COT, tabela 2). Foi também detectada a formação de produtos de decomposição fotoquímica do triclosano, figura 3b onde mostramos os cromatogramas obtidos no início do processo oxidativo, após 5 minutos e aos 120 minutos. Os produtos formados não puderam ser identificados.

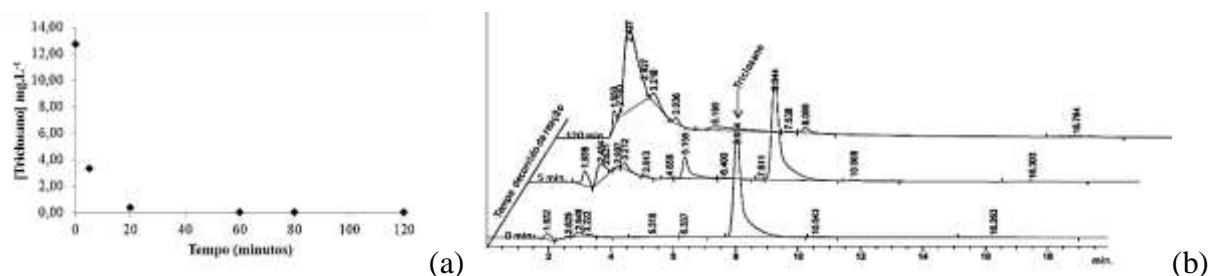


Figura 3 – Curva cinética de remoção do triclosano (a) e cromatogramas mostrando a presença de produtos de fotólise durante e ao final da reação (b).

Os ensaios 2 a 5 foram efetuados irradiando-se o meio reacional e na presença de peróxido de hidrogênio, variando-se a quantidade empregada do agente oxidante. Pôde-se notar que, na presença de peróxido de hidrogênio, houve maior remoção da carga orgânica e que o aumento da quantidade de agente oxidante inicial promove maior mineralização do poluente, figura 4b. Ainda assim a mineralização atinge valores somente de 84% na melhor condição de reação, experimento 5. Nesses experimentos a maioria do triclosano inicialmente presente foi removido, figura 4a, porem devido à presença de matéria orgânica, figura 4b, ainda pode haver potencial poluente no meio tratado (Son, Ko, e Zoh, 2009), principalmente devido ao potencial formação de dioxinas pelo triclosano, figura 5.

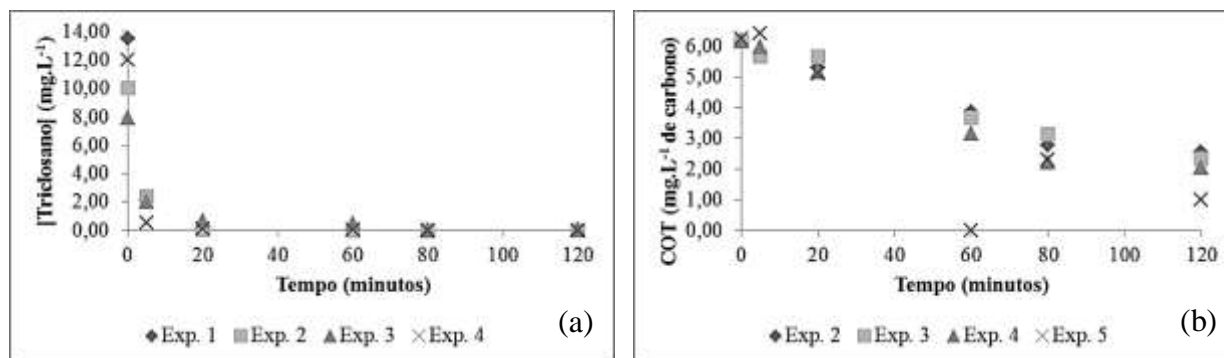


Figura 4 – Curvas cinéticas de remoção do triclosano (a) e do COT (b). Experimentos efetuados irradiando-se o meio reacional somente na presença de peróxido de hidrogênio.

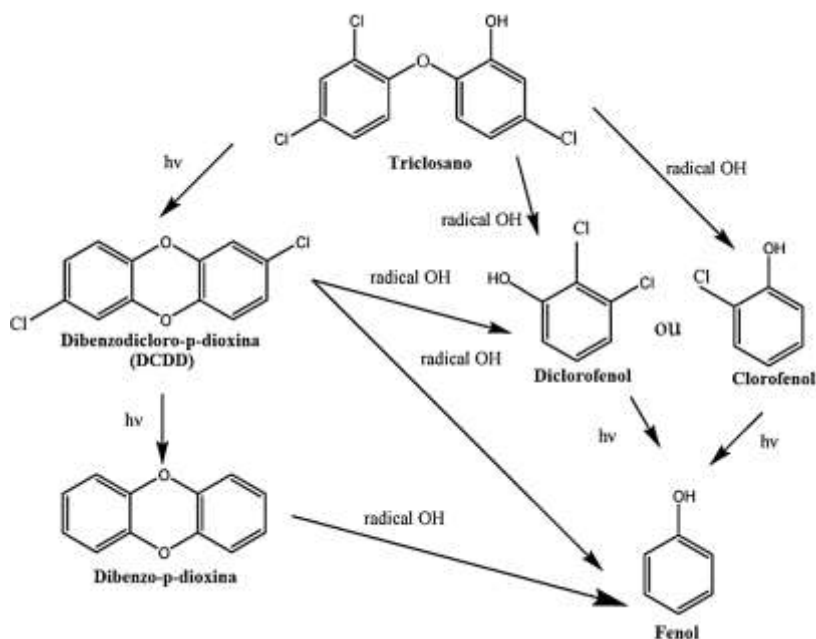


Figura 5 – Produtos de degradação do triclosano em processo fotoquímico empregando dióxido de titânio (adaptado de Son, Ko, e Zoh, 2009).

Os ensaios 6 a 8 foram efetuados irradiando-se o meio reacional e na presença do reagente de Fenton, peróxido de hidrogênio na presença de íons ferrosos em meio ácido, variando-se a quantidade empregada do agente oxidante. Nesses experimentos a extensão da remoção e da mineralização do triclosano foram maiores em comparação aos experimentos anteriores, figuras 6 e 7, tabela 2.

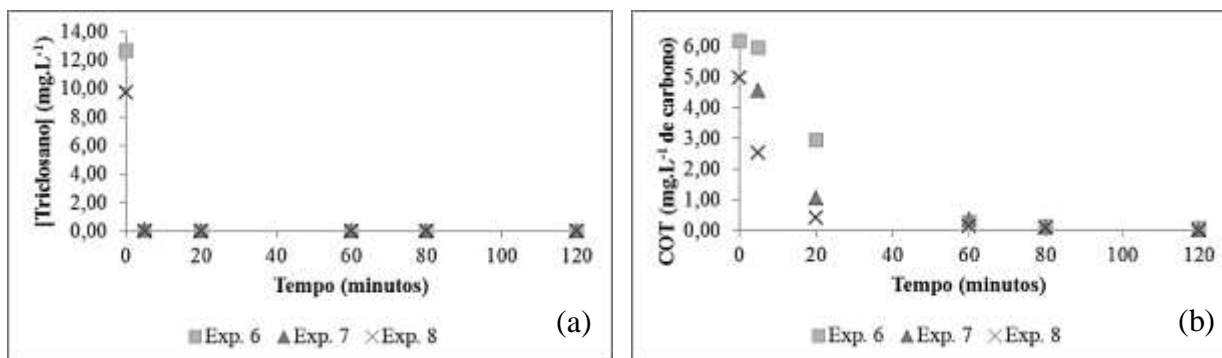


Figura 6 – Curvas cinéticas de remoção do triclosano (a) e do COT (b). Experimentos efetuados irradiando-se o meio reacional somente na presença do reagente de Fenton.

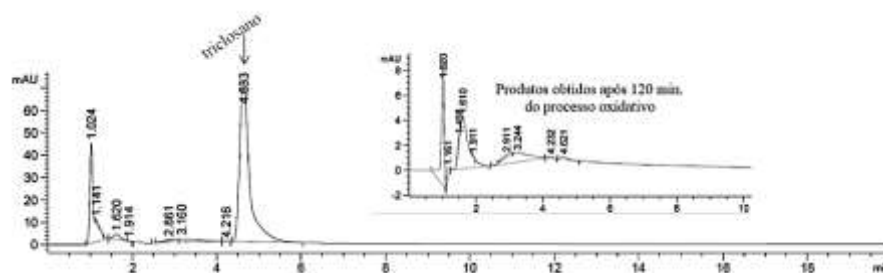


Figura 7 – Cromatogramas obtidos no tempo inicial e em 120 minutos durante o processo oxidativo no experimento 8. Notar a diferença na escala dos cromatogramas.

Os demais experimentos efetuados, experimentos 9 a 14, visaram verificar a possível interferência da presença de surfactante e de cloreto durante o processo oxidativo do triclosano.

O experimento 9 foi efetuado somente na presença do surfactante para verificar seu comportamento no processo oxidativo, nas condições testadas para o triclosano. A remoção da carga orgânica, neste experimento, mostrou-se muito baixa, o que era esperado já que o surfactante não apresenta insaturações que o tornem reativo ao radical hidroxila, como o triclosano.

Na presença de possíveis interferentes do processo oxidativo avançado – foto-Fenton – a remoção do triclosano, figura 8a, foi elevada enquanto que a remoção da carga orgânica foi muito baixa, figura 8b.

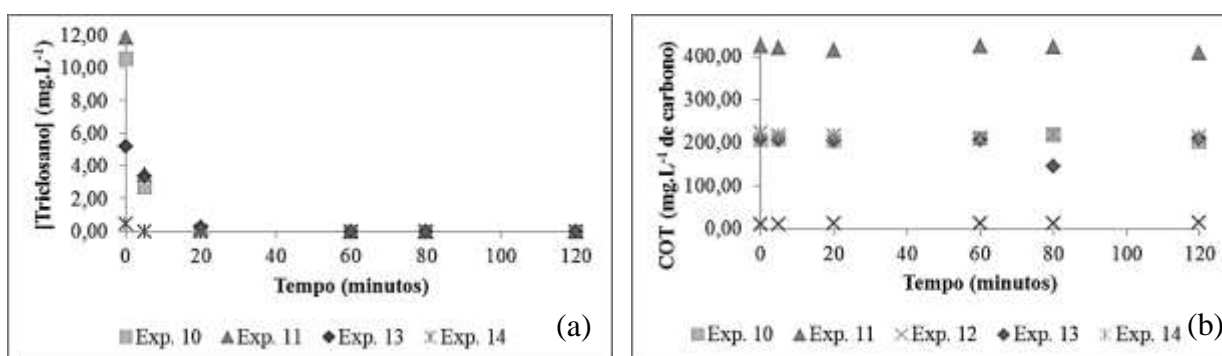


Figura 8 – Curvas cinéticas de remoção do triclosano (a) e do COT (b). Experimentos efetuados irradiando-se o meio reacional, na presença do reagente de Fenton e de possíveis interferentes, cloreto e surfactante.

Na presença de triclosano e de surfactante houve remoção do poluente embora a carga orgânica tenha sido pouco reduzida, experimentos 10 e 11, figura 8. É bastante provável que o surfactante não modifique grandemente o processo oxidativo desse poluente embora haja a

presença de alguns compostos de degradação diferentes detectados durante a cromatografia na presença de surfactantes quando comparado ao experimento 7 de controle, figura 9.

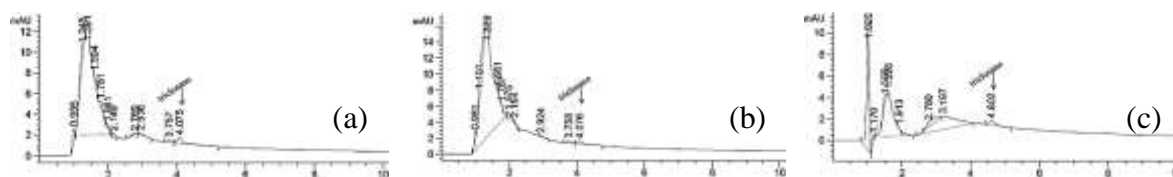


Figura 9 – Cromatogramas obtidos ao final do processo oxidativo – foto-Fenton – na presença de triclosano e: (a) 0,5 g.L⁻¹ de surfactante (Exp. 10), (b) 1,0 g.L⁻¹ de surfactante (Exp. 11) e (c) na ausência de surfactante (Exp. 7).

No experimento 12 em que se estudou a influência do íon cloreto na POA do triclosano, na ausência de surfactante, houve turvação do meio reacional não sendo detectado o triclosano durante a cromatografia, mesmo na amostra inicial. Os valores obtidos da carga orgânica indicam a presença de matéria orgânica na água contaminada, no reator, durante o experimento. É bastante provável que o triclosano saturado no meio reacional tenha precipitado após a adição de cloreto e que na análise cromatográfica o poluente tenha sido removido por filtração. Na análise do COT não há necessidade de filtração da amostra. Nesse caso a presença de matéria orgânica, ao final do processo oxidativo, indica que não houve mineralização do triclosano ou de seus subprodutos de oxidação e que o cloreto é um interferente para a degradação do triclosano por meio do processo foto-Fenton.

Nos experimentos 13 e 14, onde se estudou a influência do cloreto e do surfactante no processo oxidativo do triclosano observa-se o mesmo comportamento do experimento 12, carga orgânica elevada durante as análises do COT durante o POA, figura 8b. Nesses dois casos houve detecção do triclosano na análise cromatográfica, figura 8a, possivelmente pelo surfactante aumentar a solubilização do poluente (Grove, 2003). A concentração inicial de triclosano detectada nesses dois experimentos é mais baixa do que a esperada o que corrobora a hipótese do poluente estar sendo removido por meio do procedimento de filtração necessário à análise cromatográfica. Houve degradação do triclosano inicialmente presente nesses ensaios o que pode ser verificado pelas análises cromatográficas, figura 10.

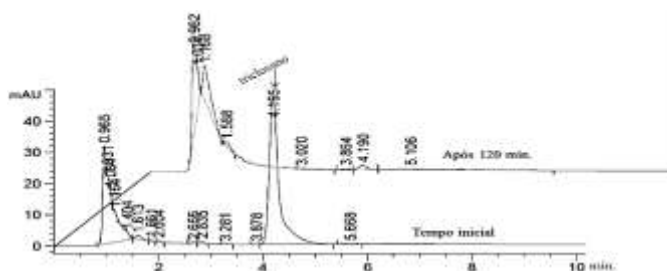


Figura 10 – Cromatogramas obtidos no tempo inicial e em 120 minutos durante o processo oxidativo no experimento 13.
Cromatograma em 120 min. ampliado.

Conclusões

O triclosano sofre degradação fotoquímica o que pode levar a conclusões errôneas quando do acompanhamento do processo de remediação de água acompanhado somente por meio de técnicas cromatográficas. A possível formação de dioxinas no meio reacional agrava ainda mais este fato. O processo oxidativo é mais eficiente na presença de irradiação UVC concomitantemente com o emprego de peróxido de hidrogênio, mas a mineralização da carga orgânica presente no meio aquoso somente é alcançada pelo uso do reagente de Fenton sob

irradiação UVC. Na aplicação do processo foto-Fenton a mineralização da matéria orgânica atingiu valores próximos da totalidade.

A presença de cloreto no meio reacional afeta grandemente a mineralização da matéria orgânica presente no POA sem, no entanto, afetar a degradação do triclosano. Nesse caso deve-se ressaltar que é bastante provável a presença de compostos tóxicos oriundos da degradação fotoquímica do triclosano.

O triclosano foi removido na presença de surfactante e de cloreto ou somente na presença de surfactante. Nesses casos novamente é possível que haja a presença de produtos ainda tóxicos no meio reacional

Neste estudo foi possível realizar o tratamento de água contaminada por triclosano empregando o processo foto-Fenton, na ausência de interferentes. Nesse caso a remoção do triclosano foi de 99,8% e a carga orgânica ficou abaixo do limite de detecção do aparelho empregado.

Estudos posteriores sobre a formação de intermediários de reação e testes de toxicidade deverão ser efetuados, uma vez que existe a possibilidade de formação de produtos de oxidação tóxicos durante a aplicação do POA no triclosano.

Referências Bibliográficas

- Adolfsson-Erici, M.; Pettersson, M.; Parkkonen, J.; Sturve, J. Triclosan, a commonly used bactericide found in human milk and in the aquatic environment in Sweden, *Chemosphere*, v. 46, n. 9 - 10, p. 1485 – 1489, 2002.
- Allmyr, M.; Adolfsson-Erici, M.; McLachlan, M. S.; Sandborgh-Englund, G. Triclosan in plasma and milk from Swedish nursing mothers and their exposure via personal care products, *Science of The Total Environment*, v. 372, n. 1, p. 87-93, 2006.
- Aranami, K.; e Readman, J.W. Photolytic degradation of triclosan in freshwater and seawater. *Chemosphere*. v. 66, n. 6, p. 1052 – 1056, 2007.
- Balmer, M. E.; Poiger, T.; Droz, C.; Romanin, K.; Bergqvist, P.; Müller, M. D.; Buser, H. Occurrence of Methyl Triclosan, a Transformation Product of the Bactericide Triclosan, in Fish from Various Lakes in Switzerland *Environmental Science & Technology* v. 38, n. 2 , p. 390-395, 2004.
- Buth, J. M.; Steen, P. O.; Sueper, C.; Blumentritt, D.; Vikesland, P. J.; Arnold, W. A.; McNeill, K. Dioxin Photoproducts of Triclosan and Its Chlorinated Derivatives in Sediment Cores, *Environmental Science & Technology*, v. 44, n. 12, p. 4545-4551, 2010.
- Buthi, J. M.; Ross, M. R.; McNeil, K.; Arnold, W. A. Removal and formation of chlorinated triclosan derivatives in wastewater treatment plants using chlorine and UV disinfection. *Chemosphere*, v. 84, n. 9, 1238 – 1243, 2011.
- Farré, M.; Asperger, D.; Kantiani, L.; González, S.; Petrovic, M.; Barceló, D. Assessment of the acute toxicity of triclosan and methyl triclosan in wastewater based on the bioluminescence inhibition of *Vibrio fischeri* Marinella, *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 390 ,p. 1999 - 2007, 2008.
- Fernandes, M.; Shareef, A.; Kookana, R.; Gaylard, S.; Hoare, S.; e Kildea, T. The distribution of triclosan and methyl-triclosan in marine sediments of Barker Inlet, South Australia. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 13, n. 4, p. 801-806, 2011.
- Grove, C.; Liebenberg, W.; Du Preez, J. L.; Yang, W., De Villiers, M. M. Improving the aqueous solubility of triclosan by solubilization, complexation, and in situ salt formation. *Journal of Cosmetic Science*. v. 54, n. 6, p. 537 – 550, 2003.
- Nogueira, R. F.; Oliveira, M. C.; e Paterlini, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

- Nogueira, R. F. P.; Melo, S. A. S.; Trovó, A. G. e Bautitz, I. R. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 188 – 197, 2009.
- Sicherer, S. H.; e Leung, D. Y. M. Advances in allergic skin disease, anaphylaxis, and hypersensitivity reactions to foods, drugs, and insects in 2013, *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, v. 133, n. 2, p. 324 - 334, 2013.
- Son, H.-S.; Ko, G.; e Zoh, K.-D. Kinetics and mechanism of photolysis and TiO₂ photocatalysis of triclosan, *Journal of Hazardous Materials. Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2 - 3 pp. 954 – 960, 2009.
- Song, Z.; Wang, N.; Zhu, L.; Huang, A.; Zhao, X.; e Tang, H. Efficient oxidative degradation of triclosan by using an enhanced Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal*, v. 198 – 199, p. 379-387, 2012.
- Tang, W. Z. *Physicochemical treatment of hazardous wastes*. 1st ed. Boca Raton, Florida, CRC Press, 2003.
- Xie, Z.; Ebinghaus, R.; Flöser, G.; Caba, A.; Ruck, W. Occurrence and distribution of triclosan in the German Bight (North Sea), *Environmental Pollution*, v. 156, n. 3, p. 1190-1195, 2008.
- Ying, G.; Kookana, R. S. Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants, *Environment International*, v. 33, n. 2, p. 199-205, 2007.
- Yueh, M.; Taniguchi, K.; Chen, S.; Evans, R. M.; Hammock, B. D.; Karin, M.; Tukey, R. H. The commonly used antimicrobial additive triclosan is a liver tumor promoter. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. v. 111, n. 48, p. 17200 – 17205, 2014
- Zorrilla, L. M.; Gibson, E. K.; Jeffay, S. C.; Crofton, K. M.; Setzer, W. R.; Cooper, R. L.; Stoker, T. E. Endocrine Toxicology: The Effects of Triclosan on Puberty and Thyroid Hormones in Male Wistar Rats, *Toxicol. Sci.*, v. 107, n. 1, p. 56-64, 2009