

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

Vinícius Jabor Rodrigues dos Santos ¹; José Luiz Fejfar ²

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

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

Resumo. *O triclosano, ou 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol, é um agente germicida comumente empregado em produtos de uso pessoal. Avaliou-se a eficiência do processo pseudo-Fenton na redução da matéria orgânica, em água contaminada com triclosano empregando-se nano partículas de ferro metálico como catalisador no lugar dos íons ferrosos comumente empregados no processo oxidativo. Os experimentos foram efetuados em água contaminada apenas com o triclosano e em água contendo surfactantes ou íons cloreto, visando verificar a aplicabilidade do método em um caso mais próximo da realidade. Para determinar a melhor condição com relação ao abatimento da carga orgânica inicial foram efetuados experimentos variando-se a concentração do reagente de Fenton, a presença de catalisador, de cloreto, e de surfactante. Os processos oxidativos avançados 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). A presença de catalisador foi indiferente ao processo, assim como não houve impedimento da reação com a presença de surfactante e cloreto no meio reacional. Em todos os experimentos realizados foi possível remover o poluente até o limite de detecção do equipamento.*

Introdução

O 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol, também conhecido como triclosano (Figura 1), é um agente germicida usado comumente como aditivo em diversos produtos e é atualmente considerado como um poluente (Son, Khim, & Zoh, 2010). Em geral, a população tem contato com o triclosano devido à sua adição em produtos de uso pessoal, como por exemplo, em sabonetes. Segundo Soares (2013), a utilização de triclosano como agente germicida em produtos de uso pessoal não apresentou eficiência na remoção de agentes patogênicos.

Estudos realizados demonstraram que o triclosano é apenas parcialmente removido pelo tratamento da rede de esgoto utilizado atualmente, sendo detectada sua presença em sedimentos provenientes de águas residuárias. Existem evidências de que o lodo com presença de triclosano, quando irradiado por luz solar, tende a formar dioxinas devido à fotoreação e em certos casos, a quantidade de dioxinas derivadas do triclosano chegou a corresponder a 31% de total de dioxinas presentes (Cantwell, et al., 2010; Buth, et al., 2010).

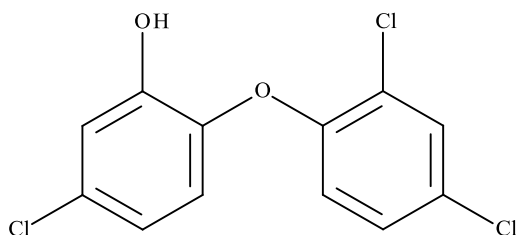


Figura 1 – Estrutura molecular do triclosano.

Dentre as metodologias de tratamento de água, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) constituem uma alternativa interessante pela alta reatividade e baixa seletividade das

espécies oxidantes geradas no processo. Os POAs são definidos como técnicas de tratamento de resíduos, que permitem rápida degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos empregando agentes oxidantes fortes, como o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), com a finalidade de gerar, por meio de oxidação, substâncias mais facilmente biodegradáveis e menos nocivas ou ainda mineralizar os poluentes (Tiburtius et al., 2005).

O emprego de partículas de ferro (ZVI) combinadas com o processo foto-Fenton tem apresentado boa eficiência em remoção de compostos orgânicos em águas residuárias. Nos últimos anos, pesquisas tem se voltado para o emprego de nano partículas de ferro metálico (nZVI) devido a sua maior área superficial e maior reatividade (Fu, Dionysiou, e Liu, 2014).

Estudos comprovaram que nano partículas de ferro possuem uma alta eficiência na remoção e na degradação de uma grande quantidade poluentes químicos incluindo-se compostos organoclorados (Figura 2). Para o tratamento de tais compostos, pelo uso de nZVI, a remoção geralmente ocorre via degradação do composto podendo ocorrer processos de adsorção e de redução também. (Crane e Scott, 2011)

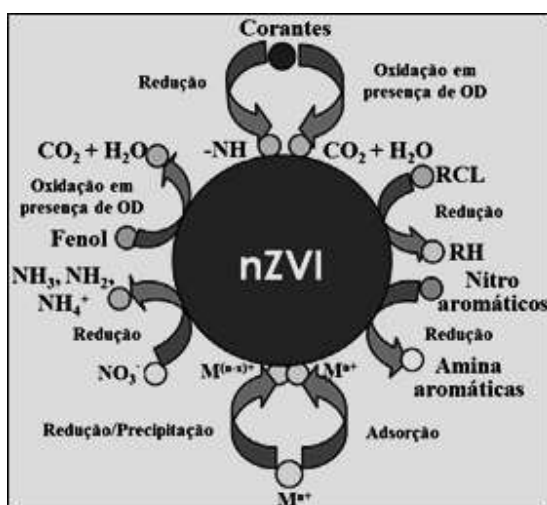


Figura 2 – Representação da ação da nZVI no tratamento de poluentes químicos (Fu, Dionysiou, & Liu, 2014).

Neste trabalho foi estudada a influência do uso de nano partículas de ferro junto ao processo foto-Fenton, o que se denomina processo pseudo-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 presente 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 posteriormente 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, e Paterlini, 2005).

As variações de pH e de temperatura do meio reacional foram medidas empregando-se pHmetro Micronal modelo B474, munido de eletrodo de vidro, e por meio de termopar Electro-therm modelo HT680A, respectivamente.

Preparação das nanopartículas de ferro metálico (nZVI)

As nano partículas de ferro metálico foram preparadas de acordo com o procedimento elaborado por Wang et al. (2014) efetuando modificações quanto à metodologia de isolamento empregada. No lugar da filtração, procedeu-se a centrifugação do meio reacional após a formação das partículas de nZVI. Utilizou-se uma Centrífuga Hanil Science Industrial modelo Mega 21R, empregando 35000 g por 10 minutos a 5°C, lavando-se o sólido obtido duas vezes com água deionizada e uma vez com metanol, centrifugando-se novamente a cada lavagem. A secagem do nZVI foi feita em estufa a 60 °C por 48 h. Antes de seu uso, quantidade necessária de nZVI foi dispersa em uma pequena quantidade de água desionizada por meio de ultrassonicação por cerca de 10 minutos.

Reator fotoquímico

Nos experimentos de degradação do triclosano foi utilizado um reator batelada ilustrado na Figura 3.

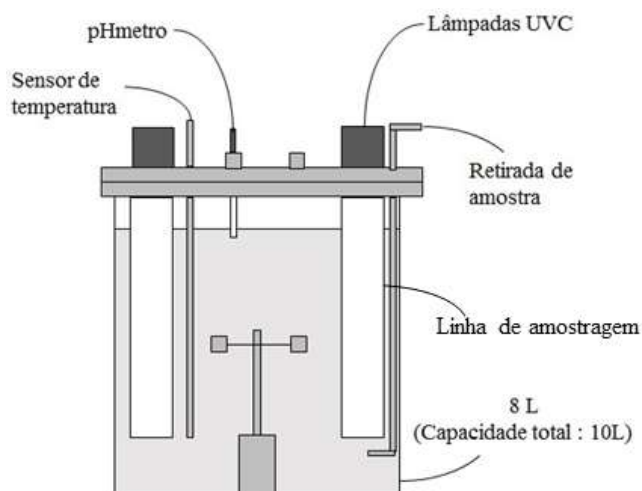


Figura 3– Esquema do reator batelada empregado neste trabalho.

O reator apresenta um volume total de 10 L, não sendo equipado com controles de temperatura e de pH – Marubishi Laboratory Equipment modelo MD-500. O flange superior do equipamento foi modificado para a inserção de tubos de quartzo onde foram alojadas lâmpadas UVC (Phillips TUV 16 W TU 4P-SE). A irradiação do meio reacional é efetuada por meio de 3 lâmpadas UVC equidistantes ao longo do perímetro do reator, próximas a parede externa. A agitação do meio reacional é efetuada por meio de um impelidor tipo turbina centrado e instalado no fundo do reator. Amostras do meio reacional podem ser retiradas por meio de linha de amostragem como indicado na Figura 3.

Procedimento geral dos ensaios de degradação do triclosano

Os ensaios de degradação do triclosano foram realizados empregando-se o reator batelada descrito anteriormente (Figura 3). Utilizou-se um volume de 8,0 litros de água destilada saturada com triclosano (aproximadamente 12 mg L⁻¹), em temperatura ambiente. Ajustou-se o pH para 7,0 com auxílio de soluções aquosas de hidróxido de sódio 0,1M e ácido sulfúrico 0,05M. A agitação do meio reacional foi fixa em 275rpm empregando um impelidor tipo turbina. A adição das partículas de nZVI foi efetuada após dispersão em uma pequena quantidade de água desionizada. Em todos os ensaios as lâmpadas UVC foram ligadas e a partir da adição de peróxido de hidrogênio contava-se o tempo de reação. As quantidades empregadas de peróxido de hidrogênio foram variadas, assim como a presença, ou não, de nZVI, de surfactante e de íons de cloreto no meio reacional com a finalidade de estudar o processo oxidativo e seus possíveis interferentes. Para a verificação da eficiência do processo oxidativo amostras destinadas às determinações da carga orgânica (COT), da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e da concentração de peróxido de hidrogênio foram colhidas a partir da retirada de amostra do reator como indicado na Figura 3. As amostras do meio reacional foram retiradas manualmente tomando-se o cuidado de recircular o volume morto contido dentro da tubulação. Todas as amostras que continham presença de nZVI foram filtradas em filtro de fibra de vidro (0,45 µm) para evitar posteriores interferências. O processo oxidativo foi interrompido pela adição de metanol ao meio reacional quando as amostras foram destinadas às análises cromatográficas (Dezotti, Maciel, & Sant'anna Junior, 2004) e pela adição de sulfito de sódio quando destinadas ao COT.

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	[H ₂ O ₂] (mg.L ⁻¹)	[nZVI] (0,1 g.L ⁻¹)	pH	Temperatura (°C)	Surfactante (g.L ⁻¹)	Cloreto (%)
1	100	Sim	6,7	23,3	0,0	0,0
2	100	-	6,9	22,4	0,0	0,0
3	100	Sim	7,0	25,4	1,0	0,0
4	100	Sim	6,8	20,1	0,5	0,0
5	100	Sim	7,0	15,8	0,5	0,5
6*	100	Sim	6,8	20,3	0,5	0,0
7	100	Sim	6,9	17,9	0,0	0,5
8	100	-	7,1	21,6	0,0	0,0
9	50	-	7,1	27,0	0,0	0,0
10	10	-	7,0	25,1	0,0	0,0
11	10	-	6,8	27,8	0,5	0,5

*Experimento na ausência de triclosano.

Resultados e Discussão

As matrizes aquosas foram submetidas ao processo oxidativo durante 120 minutos de reação em experimentos com e sem a presença das nano partículas de ferro no meio reacional.

A Tabela 2 mostra as porcentagens finais de remoção de matéria orgânica e triclosano após 120 minutos de reação para todos os casos estudados.

Tabela 2 – Resultados finais[#] de remoção de COT e triclosano em diferentes condições experimentais.

Experimento n°	1	2	3	4	5	6*	7	8	9	10	11
Remoção COT (%)	98,2	100	4,3	1,8	5,7	0,0	100	100	100	40,0	21,2
Remoção triclosano (%)	99,1	99,7	99,7	98,1	99,8	-	99,9	99,8	99,8	99,6	99,8

[#] Após 120 minutos de execução do processo oxidativo. * Triclosano ausente nesse experimento.

Pode-se notar que os casos que continham surfactante no meio reacional (experimentos 3, 4, 5, 11) apresentaram menores valores finais de remoção de COT. No experimento de controle, em que o processo oxidativo foi efetuado somente com o surfactante (experimento 6), pôde-se verificar que o surfactante é inerte às condições empregadas no processo oxidativo já que a remoção da carga orgânica foi nula. Assim, a partir de tais resultados, pode-se postular que o surfactante utilizado permaneceu inerte frente ao processo pseudo-Fenton não inibindo a degradação do triclosano.

Para os casos em que existiu a presença de íons cloreto (experimentos 5, 7 e 11) no meio reacional foi observado que a reação de decomposição do triclosano ocorreu sem inibição. Nos casos onde o cloreto coexistiu com o surfactante no meio reacional a carga orgânica não foi totalmente removida (experimentos 5 e 11).

Baseado nos resultados de degradação total de triclosano, apresentados na Tabela 2, realizou-se uma análise estatística empregando o software estatístico Minitab 14[®]. Foi notado que as nZVI não apresentaram diferença significativa, para 95% de significância, na degradação final de triclosano em processo pseudo-Fenton (Tabela 3). De maneira similar, pode-se observar na Figura 4 que experimentos em condições idênticas, variando-se o emprego das partículas de nZVI, experimentos 1 e 8, apresentaram semelhança de resultados, ratificando a veracidade do teste estatístico.

Tabela 3 – Análise estatística em Minitab 14[®] em relação ao uso de nZVI.

Source	DF	SS	MS	F	P
nZVI	1	0,427	0,427	0,83	0,413
Error	4	2,047	0,512		
Total	5	2,473			

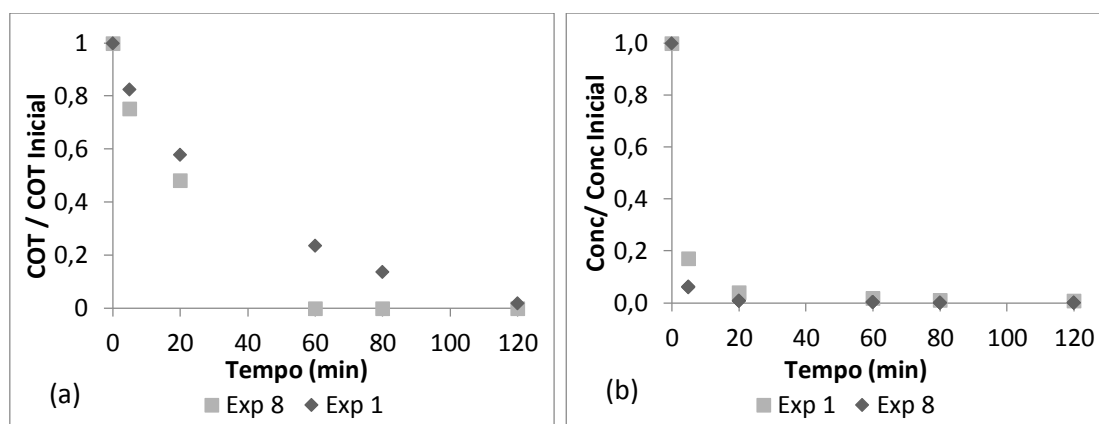


Figura 4 – Resultados de (a) COT, (b) CLAE com e sem a presença de nZVI (Exp. 1 e 8, respectivamente).

A variação da concentração do peróxido de hidrogênio empregado no processo oxidativo afeta tanto a velocidade com que o poluente é removido como a mineralização da matéria orgânica. Na Figura 5, em que apresentamos os resultados dos experimentos 8, 9 e 10, notou-se que quanto maior a concentração de peróxido no meio reacional mais veloz é a degradação do triclosano presente na matriz aquosa. De forma semelhante, concentrações maiores do agente oxidante contribuem diretamente para uma mineralização mais rápida da matéria orgânica presente no reator. Foi notado que para os experimentos 8 e 9, em 60 minutos, aproximadamente toda a carga orgânica já havia sido degradada, entretanto, por se desconhecer a toxicidade dos intermediários de reação optou-se pelo uso 100 mg.L⁻¹ na maioria dos ensaios.

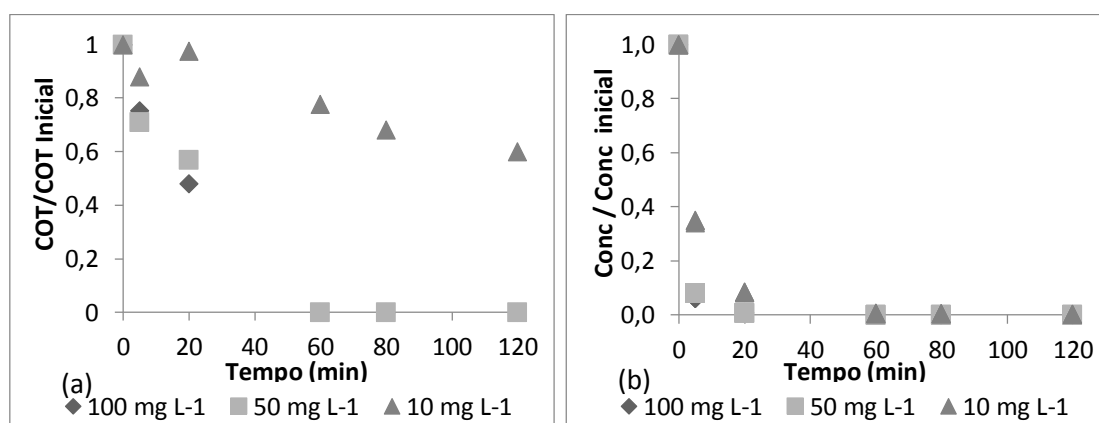


Figura 5 – Resultados de (a) COT, (b) CLAE em diferentes concentrações de H₂O₂ sem presença de nZVI (Experimentos 8, 9 e 10).

No Experimento 10, realizado com menor quantidade de H₂O₂, é importante ressaltar que embora o triclosano tenha sido degradado em grande quantidade, ainda existiu matéria orgânica não mineralizada no reator após o tempo de batelada. Tal fato evidencia que ainda existem intermediários de reação presentes na água, podendo ocorrer a formação de dioxinas (Figura 6).

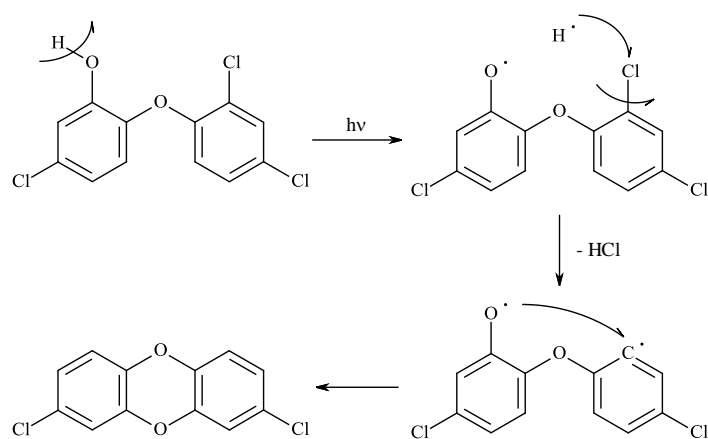


Figura 6 – Geração de dioxina em processo fotoquímico a partir de triclosano (Son, Ko, e Zoh, 2009).

Conclusões

Neste estudo foi possível realizar o tratamento de água contaminada por triclosano empregando nano partículas de ferro metálico.

O emprego de nano partículas de ferro metálico se mostrou ineficiente para a degradação de triclosano nas condições testadas, visto que não apresentou diferença significativa ao processo (95% de confiabilidade). A utilização de maiores concentrações de peróxido de hidrogênio foi mais efetiva frente à mineralização da matéria orgânica. E a presença de surfactante no meio reacional não apresentou interferiu na ação dos radicais hidroxila. Analogamente, os íons cloreto inseridos ao reator não dificultaram a degradação do triclosano no processo.

O Experimento 9 apresentou a melhor eficiência dentre todos os experimentos realizados, ao mineralizar aproximadamente toda a carga orgânica presente, em 60 minutos de reação, sem a necessidade do uso de nZVI e menor quantidade de agente oxidante.

Em casos com menor uso de agente oxidante, foi notado que parte da carga orgânica não chega a ser degradada. Portanto, estudos posteriores sobre os intermediários de reação são recomendados para determinar sua toxicidade, uma vez que existe a possibilidade de formação de dioxinas. A influência do catalisador de nZVI quando empregou-se menor quantidade de peróxido de hidrogênio também será estudada posteriormente.

Referências Bibliográficas

- Buth, J. M.; Steen, P. O.; Sueper, C.; Blumentritt, D.; Vikesland, P. J.; Arnold, W. A.; e McNeill, K. Dioxin photoproducts of triclosan and its chlorinated derivatives in sediment cores. *Environmental Science and Technology*, v. 44, n. 12, p. 45 – 51, 2010.
- Cantwell, M. G.; Wilson, B. A.; Zhu, J.; Wallace, G. T.; King, J. W.; Olsen, C. R.; Burgess, R. M. e Smith, J. P. Temporal trends of triclosan contamination in dated sediment cores from four urbanized estuaries: Evidence of preservation and accumulation. *Chemosphere*, v. 78, n. 4, p. 347 – 352, 2010.
- Crane, R. A.; e Scott, T. B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging. *Journal of Hazardous Materials*, v. 211 – 212, p. 112-125, 2011.
- Fu, F.; Dionysiou, D. D.; e Liu, H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 267, p. 194-205, 2014.

- Nogueira, R. F.; Oliveira, M. C.; e Paterlini, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.
- Soares, M. P. M. Avaliação da eficiência de sabonetes com triclosan sobre suspensões bacterianas de *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* aplicadas sobre a superfície das mãos de voluntários. 2013. 69 f. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- Son, H.-S.; Khim, J., e Zoh, K.-D. Degradation of Triclosan in the Combined Reaction of Fe^{2+} and UV-C : Comparison with the Fenton and Photolytic Reactions. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 29, p. 415 - 420, 2010
- Son, H.-S.; Ko, G.; e Zoh, K.-D. Kinetics and mechanism of photolysis and TiO_2 photocatalysis of triclosan, *Journal of Hazardous Materials*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2-3 pp. 954 – 960, 2009.
- Tiburtius, E. R.; Peralta-Zamora, P.; Emmel, A.; e Leal, E. S. Degradação de BTXs via Processos Oxidativos Avançados. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.
- Wang, T.; Lin, J.; Chen, Z.; Megharaj, M.; e Naidu, R. Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, v. 83, p. 413-419, 2014.