

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DO PROCESSO PSEUDO-FENTON NO TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA COM 5-CLORO-2-(2,4-DICLOROFENOXI)FENOL EMPREGANDO NANOPARTÍCULAS DE FERRO METÁLICO (3ª FASE)

Mateus Bortoletto Barbieri ¹; José Luiz Fejfar ²

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

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

Resumo. *O composto bactericida 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol, comumente conhecido como triclosano, é um agente germicida empregado em produtos de uso pessoal com a finalidade de prevenir ou reduzir a contaminação bacteriana. Devido ao seu intenso uso o triclosano representa uma ameaça significativa para o meio ambiente e possivelmente para o ser humano. Neste trabalho, avaliou-se a eficiência do processo foto-Fenton e pseudo-Fenton na redução da matéria orgânica, em um sistema de batelada encamisado com água contaminada artificialmente com triclosano empregando-se íons ferrosos e nanopartículas de ferro metálico como catalisadores. Para determinar a melhor condição de processo, com relação ao abatimento da carga orgânica inicial, foram efetuados experimentos variando-se a concentração inicial de peróxido de hidrogênio, dos íons ferrosos e das nanopartículas metálicas no meio reacional. A análise do processo de degradação foi realizada por meio da coleta de dados do Carbono Orgânico Total (COT) e por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). A partir de soluções aquosas contendo 12 mg.L⁻¹ de triclosano aquoso, foi possível obter a degradação completa do poluente em 120min. de reação.*

Introdução

Mesmo sendo muito pouco solúvel em água, o triclosano (Figura 1), é potencialmente um agente poluidor ambiental já que apresenta grande aplicação industrial, principalmente em produtos de higiene pessoal. Alguns autores avaliaram que o triclosano possa ser prejudicial à saúde, podendo causar tumores no fígado (Yueh et al., 2014). Em relação ao meio ambiente, o poluente pode contaminar corpos d'água e se espalhar por vias marítimas. Por tais motivos, o TCS é considerado um poluente emergente e deve ser evitado em processos industriais (Son et. al., 2010).

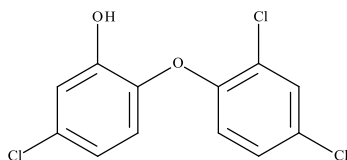


Figura 1 – Estrutura molecular do triclosano

Estudos afirmam que, através da oxidação natural e espontânea com o ambiente, o triclosano pode gerar produtos ainda mais tóxicos, como dioxinas – substâncias que podem gerar diversos malefícios ao ser humano, como câncer e anormalidades no sistema imunológico (Buth et al., 2010). O triclosano pode ser metilado, gerando o metil-triclosano, que tem sido encontrado em água doce havendo evidências de bioacumulação (Balmer et al., 2004).

O triclosano pode ser removido de corpos d'água por meio de diversas metodologias de tratamento.

Singer et al. (2002) reportaram, em estudos relativos ao tratamento biológico do triclosano, que o poluente é degradado em cerca de 79%, havendo cerca de 15% de adsorção em bio-sólidos e cerca de 6% são liberados, na forma de efluente aquoso, para os corpos d'água receptores.

A aplicação de ozônio parece ser eficiente na remoção do triclosano residual, após o tratamento biológico (Suarez et al., 2007).

Ying e Kookana (2007) relataram remoção entre 72 e 93% do triclosano em concentrações entre 23 e 434 ng/L em estações de tratamento de água estudadas, sendo a degradação biológica provavelmente o principal mecanismo de remoção do poluente. Os autores também relataram, como outro processo de remoção do poluente, a adsorção no lodo resultante do tratamento. Quantidades em forma de traço foram observadas pelos autores no efluente aquoso do tratamento.

O triclosano pode ser removido por meio de processo biológico. Chen et al. (2011) empregando lodo ativado conseguiram remover 75% do triclosano inicialmente presente no meio reacional em 150h empregando reator em escala laboratorial. Foi observada a conversão do triclosano em derivado metilado durante os experimentos efetuados.

Tong et al. (2016) estudaram a remoção do triclosano aquoso por meio de adsorção em carvão derivado de resíduos do próprio tratamento de água. Os autores observaram melhores resultados quanto à adsorção foi efetuada empregando-se carvão preparado a 800 °C e condicionado com ácidos, sendo possível adsorver 872 µg do triclosano por grama do adsorvente.

A remoção do triclosano e de seu derivado metilado empregando lodo inativado seco derivado de estações de tratamento de água foi estudada por Tohidi e Cai (2016). Os autores foram capazes de remover até 7,92 µg de triclosano e 7,52 µg do metiltriclosano por grama de adsorvente, variando-se o pH e a temperatura nos ensaios efetuados.

Zeólitos modificados pela inserção de brometo de cetilpiridíneo (Lei et al. (2016)) foram estudados como adsorventes para o triclosano. Os notaram um aumento da capacidade adsorptiva de 0,91 mg de triclosano por grama de adsorvente, na ausência de surfactante, para 46,95 mg por grama de adsorvente quando na presença de surfactante.

Ogutverici et al. (2016) estudaram a remoção do triclosano por meio de nanofiltração em água tratada para consumo humano na presença de matéria orgânica natural. Os autores observaram que a matéria orgânica natural se liga ao triclosano aumentando a eficiência do processo de remoção do poluente.

Jiang et al. (2009) estudaram a oxidação do triclosano por meio da reação de oxidação com permanganato aquoso com pH variando entre 5 a 9. Os autores observaram que, em água contendo elevada quantidade de matéria orgânica natural, o triclosano, em concentração inicial de 10 µg/L, foi removido entre 70 e 80% do valor inicial empregando-se uma concentração de 2,0 mg/L de permanganato em 10 minutos de reação.

Os processos oxidativos avançados (POA) podem ser úteis na degradação de poluentes orgânicos aquosos, podendo degradar poluentes à moléculas de dióxido de carbono. A degradação da matéria orgânica nos POAs gera radicais hidroxila (HO[•]), com o auxílio da luz UV. Esses radicais são muito reativos e pouco seletivos, promovendo a oxidação da matéria orgânica (Nogueira et al., 2009).

O processo foto-Fenton, com o emprego de íons ferrosos na presença de peróxido de hidrogênio, é comprovadamente eficiente na remoção e degradação de poluentes químicos e compostos organoclorados (Fu, Dionysiou, & Liu, 2014). Devido à

possibilidade de hidrólise do íon ferroso, este processo deve ocorrer em meio ácido, com pH ajustado para aproximadamente 2,5.

O emprego de nanopartículas metálicas tem sido útil mais recentemente nos processos oxidativos. Um fator importante é que o pH, neste caso, não precisa ser ajustado já que as partículas metálicas não sofrem o processo de hidrólise, podendo-se efetuar o processo oxidativo em pH 7,0. Para o tratamento de tais compostos, pelo uso de nanopartículas metálicas, a remoção geralmente ocorre via degradação do composto podendo ocorrer processos de adsorção e de redução também. (Crane e Smith, 2011).

O propósito deste trabalho foi estudar a influência do uso de íons ferrosos e de nanopartículas metálicas no processo foto-Fenton. Foram variadas as concentrações do peróxido de hidrogênio e dos íons ferrosos além da presença de nanopartículas de ferro metálico, almejando um resultado mais satisfatório na degradação do poluente.

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.)
Borohidreto de sódio P.A. (Vetec Química Fina)
Cloreto férrico hexa-hidratado (Dinâmica Quim. Cont. Ltda.)
Hidróxido de sódio P.A. (Vetec Química Fina)
Metanol grau cromatográfico (Sigma-Aldrich)
Vanadato de amônio P.A. (Sigma-Aldrich)
Peróxido de hidrogênio 27,93% Suprapuro (Merck S.A.)
Persulfato de sódio P.A. (Sigma-Aldrich)
Sulfato ferroso 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. Do meio reacional, foram coletadas amostras de 40 mL e a reação de oxidação foi impedida de prosseguir empregando-se quantidade estequiométrica de sulfito de sódio em relação ao peróxido de hidrogênio inicialmente presente.

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, nas análises cromatográficas, foram adicionados 10 mL de metanol grau cromatográfico a uma amostra de 10 mL de meio

reacional em um balão volumétrico de 25 mL e o menisco posteriormente acertado com água desionizada. Foram 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 μ m). 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 μ L da amostra preparada com metanol. A detecção foi feita por absorvância 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). Foi introduzido em 5 béqueres diferentes (um para cada tempo de reação, excluindo o tempo zero) 10 mL da mistura de vanadato, e então, conforme a reação fosse acontecendo, mais 10 mL de solução eram adicionados nesses devidos béqueres. O valor da absorvância foi medido como já descrito, por meio de um espectrofotômetro.

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

Reator fotoquímico

Durante os experimentos, foi utilizado um reator batelada, como ilustrado na Figura 2.

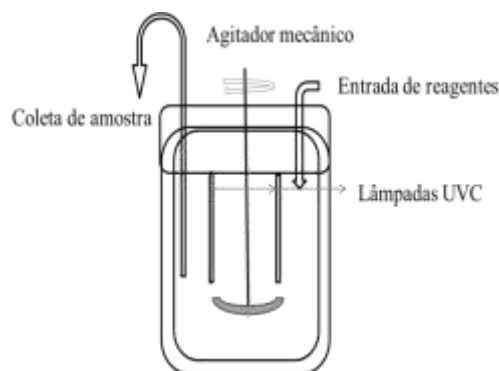


Figura 2 – Reator batelada de vidro encamisado usado nos experimentos.

O reator batelada utilizado apresenta volume útil de 5 litros, é encamisado para proteção do usuário, possui recirculação via bomba para controle de temperatura (ambiente) e agitação mecânica (330 rpm, hélice tipo naval em teflon). A irradiação do meio reacional foi realizada por meio de no máximo 4 lâmpadas (Phillips TUV 16 W TU 4P-SE – 254 nm) – quantidade variada dependendo do experimento - envoltas em tubos de quartzo e inseridas no meio reacional. Todas as peças do reator em contato com o meio reacional são de vidro ou de teflon minimizando possíveis interferências no POA por metais, as seis amostras foram retiradas do meio racional como indicado na Figura 2.

Procedimento geral dos ensaios de degradação do triclosano

Todos os ensaios de degradação do triclosano foram realizados no reator batelada descrito anteriormente (Figura 2). Utilizou-se um volume útil de 5,0 litros de água destilada saturada com triclosano (12 mg L^{-1}), em temperatura ambiente. Para evitar a oxidação dos íons ferrosos, o pH foi ajustado para 2,5 com o auxílio de soluções aquosas de hidróxido de sódio 0,1M e ácido sulfúrico 0,1M. A agitação do meio reacional em todos os experimentos foi fixa em 300 rpm empregando uma hélice do tipo naval em teflon. Foram adicionados primeiramente os íons ferrosos e o triclosano solubilizado em hidróxido de sódio, deixando a agitação ligada para a homogeneização do meio. Após acertar o pH, já com a quantidade pré-definida de lâmpadas ligadas (4 em todos os experimentos), foi adicionado o peróxido de hidrogênio e então, começava-se a contar o tempo de reação. Foram retiradas amostras nos tempos de 0 (antes da adição de peróxido de hidrogênio), 5, 20, 60, 80 e 120 minutos para as análises de degradação do triclosano.

As amostras colhidas nos tempos previamente citados foram retiradas manualmente tomando-se o cuidado de recircular o volume morto contido dentro da tubulação usada para a coleta de amostra. Para o estudo do processo oxidativo foram determinadas as variações da carga orgânica total (COT), da concentração de triclosano (CLAE) e da concentração de peróxido de hidrogênio (espectrofotometria por meio do vanadato).

O procedimento empregando-se nanopartículas de ferro metálico (Yuvakkumar et al. (2011)) é semelhante não havendo ajuste do pH inicial.

Condições de reação empregadas

A Tabela 1 lista as condições iniciais dos testes efetuados.

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

Experimento	[H ₂ O ₂] (mg/L)	[nZVI] (mg/L)	Fe ²⁺ (mg/L)	Temperatura (°C)	pH	Lâmpadas Ligadas
1*	25,0	-	-	24,5	2,5	4
2	25,7	-	10,0	25,0	2,5	4
3	31,9	10,0	-	25,0	7,0	4
4	25,0	-	15,0	25,0	2,5	4
5	25,0	-	15,0	26,0	2,5	4
6	25,0	-	15,0	23,5	2,5	2
7	25,0	-	15,0	26,0	2,5	2
8	12,5	-	15,0	25,0	2,6	4
9	13,8	-	15,0	25,0	2,7	4
10 [#]	13,8	-	15,0	25,0	2,6	4
11 [#]	13,3	-	3,8	25,0	2,5	4
12	25,0	22,0	-	25,3	7,0	4

* Ausência de nanopartículas de ferro metálico (nZVI) e de íons ferrosos, controle.

Experimentos em que a adição de peróxido de hidrogênio foi efetuada em duas etapas 100% do valor indicado no início do processo oxidativo e 100% no tempo de 60 minutos, após a coleta das amostras de água para análise.

Resultados e Discussão

As matrizes aquosas foram submetidas ao processo oxidativo durante 120 minutos de reação. A Tabela 2 mostra as porcentagens finais de remoção de matéria orgânica, triclosano, e peróxido de hidrogênio nos tempos indicados, no processo oxidativo.

Tabela 2. Percentuais de remoção nos experimentos efetuados nos tempos de reação indicados.

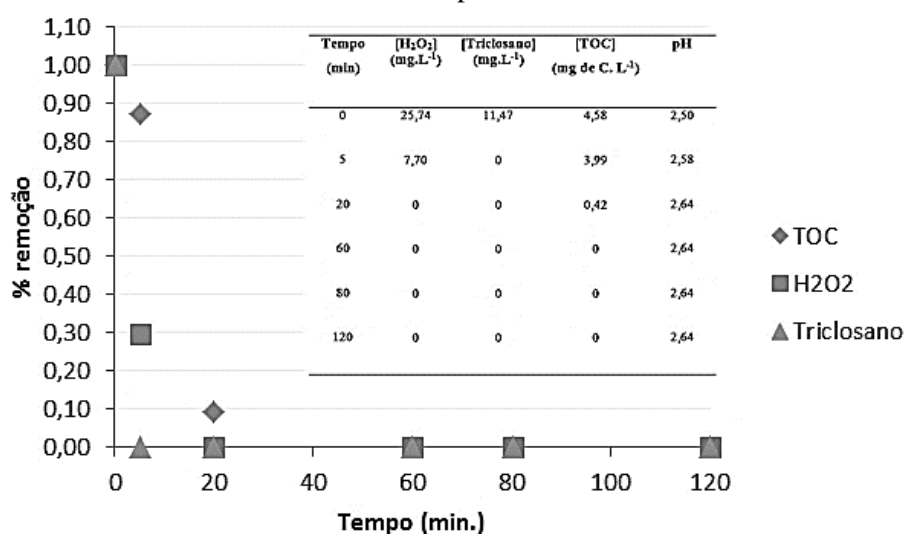
	Exp. nº	1	2	3	4	5
Remoção COT (%)		85,3 ^{120 min}	100 ^{60 min.}	100 ^{60 min.}	100 ^{60 min}	90,2 ^{120 min}
Remoção triclosano (%)		100 ^{80 min}	100 ^{5 min.}	100 ^{20 min.}	99,8 ^{60 min}	99,7 ^{100 min}
Remoção H ₂ O ₂ (%)		100 ^{120 min}	100 ^{20 min}	100 ^{60 min}	100 ^{20 min}	92,0 ^{120 min}
	Exp. nº	6	7	8	9	10
Remoção COT (%)		100 ^{60 min}	100 ^{20 min}	77,0 ^{120 min}	91,4 ^{120 min}	75,9 ^{120 min}
Remoção triclosano (%)		99,8 ^{60 min}	99,8 ^{20 min}	99,5 ^{120 min}	100 ^{5 min}	100 ^{120 min}
Remoção H ₂ O ₂ (%)		n.d.	100 ^{60 min}	97,9 ^{20 min}	97,8 ^{120 min}	86,0 ^{120 min}
	Exp. nº	11	12			
Remoção COT (%)		96,4 ^{120 min}	100 ^{60 min}			
Remoção triclosano (%)		n.d.	100 ^{20 min}			
Remoção H ₂ O ₂ (%)		95,0 ^{120 min}	100 ^{60 min}			

Os experimentos 1 a 3 serão discutidos a seguir. O experimento 1 é um experimento de controle em que não foram empregados metais no processo oxidativo. Pela análise do experimento 1 pode-se notar que o triclosano sofre degradação por meio da ação do peróxido de hidrogênio e da radiação UVC. A formação de radicais hidroxila é bastante menor na presença de peróxido de hidrogênio sob irradiação UVC, na ausência de catalisadores metálicos. Observou-se remoção significativa da carga orgânica neste experimento. Já que o triclosano é facilmente degradado na ausência de metais (íons ou nanopartículas) é bastante provável que este poluente seja altamente reativo quando na presença dessas espécies já que a formação dos radicais hidroxila é acentuada nesse caso.

No experimento 2, processo utilizando íons de ferrosos houve remoção total do triclosano, da carga orgânica e do peróxido de hidrogênio ao final do POA, nos tempos indicados. O comportamento das espécies envolvidas no POA é mostrado no gráfico 1.

Gráfico 1. Processo oxidativo avançado empregando, como catalisador, íons ferrosos.

Exp. 2



De acordo com os resultados obtidos no experimento 2, é possível observar que no tempo 5 min, onde é efetuada a primeira amostragem, o triclosano não foi detectado

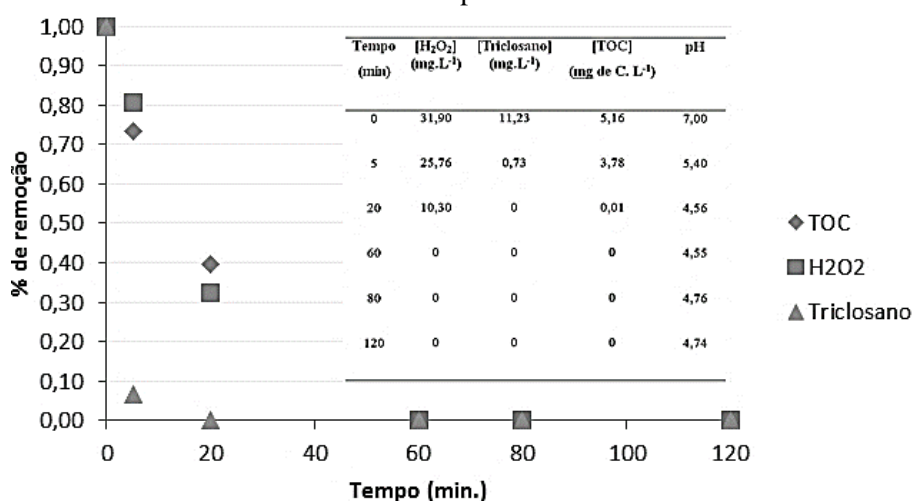
no meio reacional, mas o COT permanece alto devido à formação de derivados de oxidação do poluente. Este resultado permite avaliar que o processo oxidativo é capaz de modificar rapidamente a cadeia do triclosano, formando outras estruturas moleculares que permanecem no meio reacional. Estas espécies parcialmente oxidadas do triclosano são mineralizadas – transformadas em dióxido de carbono – em cerca de 20 min., quando a remoção do COT é total. A presença de íons ferrosos torna o processo oxidativo muito mais eficiente como podemos notar pelo menor tempo na redução completa do poluente, da carga orgânica e do peróxido de hidrogênio em tempo significativamente menor em relação ao experimento 1, de controle, tabela 2.

O peróxido de hidrogênio é consumido rapidamente durante o processo oxidativo empregando íons ferrosos, não sendo mais detectado em 20 minutos, em comparação com o experimento 1, controle, onde o agente oxidante é totalmente removido somente aos 120 minutos do processo oxidativo.

Ainda em relação ao experimento 2, no tempo de 20 min, onde o peróxido de hidrogênio não é mais detectado, ainda existe carga orgânica presente no meio reacional devido à produtos de degradação do triclosano. A carga orgânica é removida, entre os 20 e os 60 minutos do POA, possivelmente por meio de oxidação por radicais livres presentes no meio reacional. No experimento de controle, experimento 1, a carga orgânica não é completamente removida em 120 minutos. Podemos depreender desse fato que embora o triclosano seja oxidado na ausência de catalisadores metálicos, a presença de metais, na forma iônica, afeta drasticamente a velocidade do processo, aumentando a eficiência quando, em menor tempo, podemos fazer maior número de bateladas com o mesmo reator existente.

No processo utilizando nanopartículas de ferro metálico, experimento 3, gráfico 2, também foi observada a remoção total dos triclosano, do COT e do peróxido de hidrogênio. Em relação ao processo empregando-se íons ferrosos, experimento 2, o processo empregando-se nano partículas de ferro zero é mais lento quanto a remoção da matéria orgânica, mas pode ser mais eficiente ao eliminar uma possível etapa de neutralização do meio reacional, meio ácido, necessário ao processo empregando-se íons ferrosos.

Gráfico 2. POA empregando como catalisador partículas de ferro metálico (nZVI)
Exp. 3



Comparando-se os experimentos 2 e 3, o triclosano ainda pode ser detectado aos 5 minutos de reação no exp. 3, o que não ocorre no processo empregando-se íons ferrosos,

exp. 2. O consumo de peróxido de hidrogênio é mais lento no exp. 3 empregando-se nanopartículas metálicas e é possível detectar carga orgânica elevada ainda em 5 minutos.

Os demais experimentos serão tratados somente comparando-se os valores constantes na tabela 2.

Os experimentos 4 e 5 representam ensaios em duplicata. Nesses ensaios empregou-se uma quantidade inicial de íons ferrosos 50% maior do que a do ensaio 2. Os valores de remoção obtidos nesses experimentos, tabela 4, diferem bastante quando comparamos as duplicatas, mesmo assim pode-se notar que a remoção do triclosano foi prejudicada pelo aumento da quantidade de íons ferrosos inicialmente empregados nesses ensaios. A dosagem dos íons ferrosos é economicamente um fator importante no POA já que esses íons, a partir de uma determinada concentração, são considerados poluentes também. O resultado pode ser atribuído à reação dos íons ferrosos com os radicais hidroxila de modo a reduzir a capacidade do reagente de Fenton oxidar a matéria orgânica.

Os ensaios 6 e 7 representam duplicatas de um experimento onde se diminui a quantidade de irradiação no meio reacional, em relação aos ensaios 4 e 5. Podemos notar que a remoção do triclosano e da carga orgânica (COT) é bastante semelhante ao compararmos os experimentos em que a irradiação é feita com 4 e com 2 lâmpadas germicidas (64 para 32 W de potência de irradiação). Nos processos oxidativos avançados a troca de lâmpadas UV-C gera paradas no processo e custos operacionais, sendo importante verificar a possibilidade de diminuir o número de lâmpadas empregadas no processo oxidativo.

Nos ensaios 8 e 9 (duplicata) verificou-se a influência da concentração inicial do peróxido de hidrogênio empregado no processo oxidativo. Nesses ensaios empregou-se metade da concentração inicial em relação ao experimento 4. Novamente os valores de remoção variam na duplicata, mas são inferiores em relação ao experimento 4. O peróxido de hidrogênio é um reagente de custo bastante elevado quando comparado a outros insumos para o tratamento de água e é muito importante otimizar a quantidade inicial desse reagente no POA. O peróxido de hidrogênio em excesso pode reagir com os radicais hidroxila gerando radicais peroxila, menos reativos, o que prejudica o processo oxidativo.

Nos ensaios 10 e 11 o modo de adição do peróxido de hidrogênio ao volume reacional foi variado. Em relação ao ensaio 4 adicionou-se metade da quantidade de peróxido de hidrogênio no início da batelada e outra metade aos 60 minutos. No ensaio 10 a quantidade de íons ferrosos é igual ao ensaio 4 enquanto que no ensaio 11 a quantidade desses íons foi diminuída. É importante notar que o excesso de íons ferrosos pode também prejudicar o processo oxidativo devido à reação de oxidação desses íons pela ação do radical hidroxila que acaba sendo consumido sem exercer seu papel principal, oxidar a matéria orgânica. Nestes ensaios o consumo de peróxido de hidrogênio é mais lento e a remoção da carga orgânica é prejudicada. O triclosano também teve sua remoção diminuída no ensaio 10.

No ensaio 12 empregamos maior quantidade de nanopartículas de ferro metálico em relação ao ensaio 3, tendo sido obtido um resultado muito semelhante em relação às remoções dos poluentes e do peróxido de hidrogênio em ambos os experimentos. Neste caso é possível depreender que o aumento da quantidade de nanopartículas metálicas não causa melhoria no processo.

Conclusões

O triclosano é bastante suscetível à aplicação de processos oxidativos avançados, tanto empregando-se íons ferrosos no processo foto-Fenton quanto no processo empregando-se nanopartículas de ferro metálico, havendo remoção do poluente e de seus fragmentos de oxidação do meio aquoso. É possível mineralizar o triclosano empregando-se as metodologias estudadas.

A utilização de íons ferrosos resultou em oxidação mais rápida do triclosano e de seus fragmentos de oxidação comparando-se com o processo oxidativo empregando nanopartículas de ferro metálico.

O emprego de nano partículas de ferro metálico no processo oxidativo apresenta grande vantagem devido ser possível iniciar a reação com o pH neutro e também pela menor geração de lodo ao final do processo já que no processo empregando-se íons ferrosos em meio ácido a neutralização irá gerar espécies insolúveis do metal empregado no POA. Em um processo em escala real, o tratamento seria mais simples e econômico empregando-se nanopartículas metálicas que não pressupõem um ajuste de pH, tanto inicial como final. No entanto o emprego de nanopartículas acaba sendo muito caro devido ao seu método de produção.

Referências Bibliográficas

- Balmer, M. E.; Poiger, T.; Droz, C.; Romanin, K.; Bergqvist, P.; Müller, M. D.; Buser, H. (2004) Occurrence of methyl triclosan, a transformation product of the bactericide triclosan, in fish from various lakes in Switzerland. *Environmental Science & Technology*, **38** (2), 390-395.
- Buth, J. M.; Steen, P. O.; Sueper, C.; Blumentritt, D.; Vikesland, P. J.; Arnold, W. A.; McNeill, K. (2010) Dioxin photoproducts of triclosan and its chlorinated derivatives in sediment cores, *Environmental Science & Technology*, **44** (12), 4545-4551.
- Chen, X.; Nielsen, J. L.; Furgal, K.; Liu, Y.; Lolas, I. B.; Bester, K. (2011) Biodegradation of triclosan and formation of methyl-triclosan in activated sludge under aerobic conditions, *Chemosphere*, **84** (4), p. 452-456.
- Clarke, B. O.; Smith, S. R. (2011) Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids, *Environment International*, **37** (1), 226-247.
- Fu, F., Dionysiou, D. D., & Liu, H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and. *Journal of Hazardous Materials*, **267c**, 194-205.
- Jiang, J.; Pang, S.; Ma, J. (2009) Oxidation of triclosan by permanganate (Mn(VII)): Importance of ligands and in situ formed manganese oxides. *Environ. Sci. Technol.*, **43** (21), 8326–8331.
- Lei, C.; Hu, Y-y; He, M-z. (2013) Adsorption characteristics of triclosan from aqueous solution onto cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolites, *Chemical Engineering Journal*, **219**, 361-370.
- Nogueira, R. F., Oliveira, M. C., & Paterlini, W. C. (2005). Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, **66** (1), 86-91.
- Nogueira, R. F. P.; Melo, S. A. S.; Trovó, A. G. e Bautitz, I. R. (2009) Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, **32** (1), 188 - 197.

- Ogutverici, A., Yilmaz, L.; Yetis, U.; Dilek, F. B. (2016) Triclosan removal by NF from a real drinking water source – Effect of natural organic matter, *Chemical Engineering Journal*, **283**, 330-337.
- Russo, C.D.; Somma, I. Di, Marotta, R.; Andreozzi, R. (2017) *Appl. Catal. B. – Environ.*, **209**, 358.
- Singer, H.; Mueller, S.; Tixier, C.; Pillonel, L. (2002) Triclosan: occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: field measurements in wastewater treatment plants, surface waters, and lake sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4998–5004.
- Son, H.S.; Khim, J.; e Zoh, K.-D. (2010) Degradation of triclosan in the combined reaction of Fe^{2+} and UV-C: Comparison with the Fenton and photolytic reactions. *Environ. Prog. Sustain.*, **29** (4), 415-420.
- Song, Z., Wang, N., Zhu, L., Huang, A., Zhao, X., & Tang, H. (2012). Efficient oxidative degradation of triclosan by using an enhanced Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal*, **198 – 199**, 379-387.
- Song, H.S.; Choi, S.B.; Zoh, K.D.; e Khan, (2017) Effects of ultraviolet intensity and wavelength on the photolysis of triclosan. *Water Science and Technology*, **55**, 209-216.
- Suarez, S.; Dodd, M. C.; Omil, F.; von Gunten, U. (2007) Kinetics of triclosan oxidation by aqueous ozone and consequent loss of antibacterial activity: Relevance to municipal wastewater ozonation, *Water Research*, **41** (12), 2481-2490.
- Tohidi, T. e Cai, Z. (2017) Adsorption isotherms and kinetics for the removal of triclosan and methyl triclosan from wastewater using inactivated dried sludge, *Process Biochemistry*, **51** (8), 1069-1077, 2016.
- Tong, Y.; Mayer, B. K.; McNamara, P. J. (2016) Triclosan adsorption using wastewater biosolids-derived biochar. *Environmental Science: Water Research & Technology*, **2** (4), 761-768.
- Ying, G.; Kookana, R. S. (2007) Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants, *Environment International*, **33** (2), 199-205.
- Yueh, M.; Taniguchi, K.; Chen, S.; Evans, R. M.; Hammock, B. D.; Karin, M.; Tukey, R. H. (2014) The commonly used antimicrobial additive triclosan is a liver tumor promoter. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. **111** (48), 17200 – 17205.
- Yuvakkumar, R.; Elango, V; Rajendran, V, Kannan, N. (2011) Preparation and characterization of zero valent iron nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **6** (4), 1771-1776.