ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DE MICROCONTAMINANTES (TRICLOSAN) VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNIA UTILIZANDO ZnO

Mylena Pimentel (PIBIC/Fundação Araucária/UEPG), Elaine Regina Lopes Tiburtius (Orientador), e-mail: erltiburtius@gmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

Química
Química Analítica

Palavras-chave: Triclosan, Triclocarban, ZnO, POA.

Resumo
O triclosan (TCS) (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)) -fenol e triclocarban (TCB) (N- (4-clorofenil) -N- (3,4-diclorofenil)) -ureia são compostos inibidores de bactérias, e são utilizados em produtos de higiene pessoal. São encontrados em esgotos domésticos, e se não houver sua remoção total, podem vir a atingir o meio ambiente. Várias técnicas vêm sendo estudadas, pois processos convencionais de tratamento de água apresentam falhas na remoção de poluentes. O principal objetivo deste trabalho foi estudar a capacidade do sistema de fotocatálise heterogênea na degradação de TCS utilizando ZnO. A otimização do sistema de degradação via planejamento fatorial de experimentos, permitiu encontrar as melhores condições para melhor porcentagem de degradação. Os valores otimizados foram concentração de 30 mg L^{-1} de ZnO e pH 10. Os resultados da cinética de degradação mostraram que o processo é bastante eficiente para degradar o TCS, obtendo mais que 90% de degradação em apenas 120 minutos de reação. Por outro lado, os resultados de avaliação de remoção do carbono orgânico total, revelaram que não houve uma mineralização significativa.

Introdução

Pesquisas recentes mostram a presença de contaminantes emergentes que se encontram em compartimentos ambientais diversos, como solos e águas superficiais (CHA; CUPPLES, 2010). O TCS (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)) -fenol e TCB (N- (4-clorofenil) -N- (3,4-diclorofenil)) -ureia possuem propriedades antissépticas, e são usados em produtos de higiene pessoal. Atualmente, são considerados contaminantes em potenciais, uma vez que podem causar efeitos adversos (SINGER et al., 2002). Tem sido um grande desafio a remoção de poluentes orgânicos no meio ambiente. Os Processos Oxidativos Avançados (POA), geram radicais hidroxila (HO•) altamente oxidantes, e são capazes de provocar a mineralização da matéria orgânica. Os POA têm-se destacado por serem processos limpos (JARDIM; TEIXEIRA, 2004, p. 5). Sabendo da necessidade de remoção de poluentes em águas residuárias, o principal objetivo deste trabalho foi estudar a capacidade do sistema de fotocatálise heterogênea na degradação de TCS, utilizando ZnO.

Materiais e Métodos

Os reagentes utilizados foram TCS P.A. (Merck, 99%) em pó, TCB P.A. (Sigma Aldrich), água ultra pura, metanol de grau HPLC e ZnO em pó (Quimex). Para a realização do estudo de degradação, utilizou-se um reator de bancada de 250 mL

equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão de 125 W. A lâmpada foi introduzida dentro da solução por meio de um bulbo de quartzo. A concentração do TCS e do TCB foi determinada utilizando um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) (Shimadzu). O cromatógrafo é acoplado a um detector DAD (SPD-M20A). Como fase móvel, foi utilizado metanol e água (80:20) com 0,8 mL min^{-1} de fluxo, sob temperatura de 40ºC, com um tempo de corrida de 18 min, volume de injeção 10 μL, e uma coluna C_{18} de fase reversa (250 x 4,6 mm). As amostras foram centrifugadas depois da degradação para posterior análise, foi utilizado uma Ultracentrífuga Refrigerada Hitachi modelo HIMAC, a 8.000 rpm (rotações por minuto) durante 15 minutos, seguido por uma filtração em acetato de celulose 0,45 μm (Unifil). O estudo de remoção do carbono orgânico total foi realizado utilizando um analisador de carbono orgânico total (COT) (Shimadzu) TOC-L CSH. A faixa linear foi 0,1 a 10 mg L^{-1}, com coeficiente de relação 0,999.

Resultados e Discussão

Inicialmente otimizou-se as condições de análise e avaliou-se a confiabilidade do método para determinar o TCS e TCB. Na (Figura 1) abaixo, observa-se o cromatograma obtido, onde os picos saem bem resolvidos e apresentam uma boa separação, onde o TCB sai primeiro em aproximadamente 12,5 min, e o TCS próximo à 14 min.

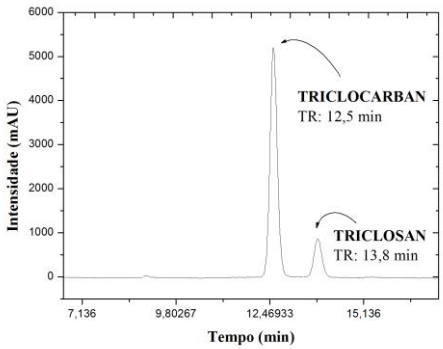


Figura 1 – Cromatograma de TCS e TCB (A) Curva analítica das médias da triplicata TCS (B) Curva analítica das médias da triplicata TCB (C)
Fonte: A autora

Em seguida, foi realizado um estudo para avaliar a linearidade, precisão e exatidão além de outros parâmetros recomendados pela ANVISA e INMETRO. Para tal, foi construída uma curva analítica em triplicata para a solução de TCS e TCB preparadas com metanol:água (80:20) na faixa de concentração 0,1 a 10,0 mg L^{-1}. Os valores obtidos para os ensaios de linearidade, precisão, exatidão e outros, são mostrados na (Tabela 1). Os resultados dos ensaios mostraram que o método pode ser utilizado para determinação de TCS e TCB na faixa de concentração estudada uma vez que os valores observados estão de acordo com os valores recomendados pela ANVISA e INMETRO.

Tabela 1 – Parâmetros para determinação de TCS e TCB (0,1 a 10,0 mg L^{-1})

Parâmetro	TCS	TCB
Coeficiente de correlação linear	0,99974	0,99889
Limite de detecção	0,4	0,5

(mg L^{-1})		
Limite de quantificação (mg L^{-1})	1,3	1,9
Precisão (%)	2 - 4	5 – 8,3
Exatidão (%)	80 - 133	83 - 107

Fonte: A autora

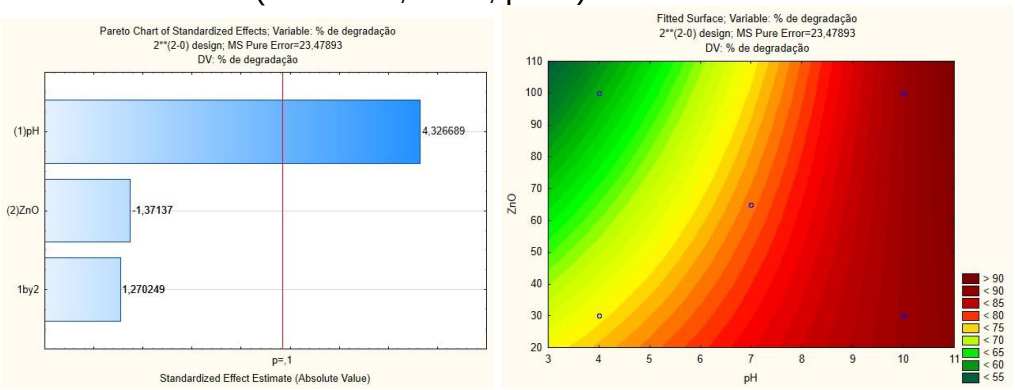
Para avaliação da capacidade do sistema de degradação utilizou-se um planejamento fatorial 2^2 com ponto central. As variáveis avaliadas foram concentração de ZnO e pH da solução. A matriz experimental utilizada é mostrada na (Tabela 2) abaixo:

Tabela 2 – Matriz experimental utilizado no planejamento fatorial
Tempo de reação:10 minutos

Experimento	**Fatores**		
	A (pH)	**B (catalisador mg L^{-1})**	**% Degradação**
1	-1 (4,0)	-1 (30)	100
2	+1 (10,0)	-1 (30)	90
3	-1 (4,0)	+1 (100)	76
4	+1 (10,0)	+1 (100)	56
5	0 (7,0)	0 (65)	28
6	0 (7,0)	0 (65)	16
7	0 (7,0)	0 (65)	9

Fonte: A autora

Os dados obtidos dos ensaios foram tratados e os resultados são mostrados no gráfico da superfície de resposta (Figura 2-B) e no gráfico de Pareto (Figura 2-A). Podemos observar no gráfico da superfície de resposta que a região em vermelho é onde se obtêm as melhores respostas, ou seja, pH 10 e concentração de 30 mg L^{-1} ZnO. Além disso, o gráfico de Pareto mostra que a concentração de ZnO não teve influência para afetar com significância a eficiência da degradação, sendo o pH o único fator que influência na degradação. Estes resultados foram similares aos observados na literatura (KOSERA, 2017, p. 61).



(A) (B)

Figura 2 – Resultado Estatístico do planejamento (A) Gráfico de Pareto (B) Superfície de contorno
Fonte: A autora

Após a etapa de otimização, realizou-se uma cinética de degradação do TCS. Em tempos determinados foi coletadas alíquotas e determinada a concentração do TCS

em até 120 minutos de reação. Na (Figura 3), são mostrados os resultados e pode-se observar que em 120 minutos o TCS foi degradado com bastante eficiência (>90%).

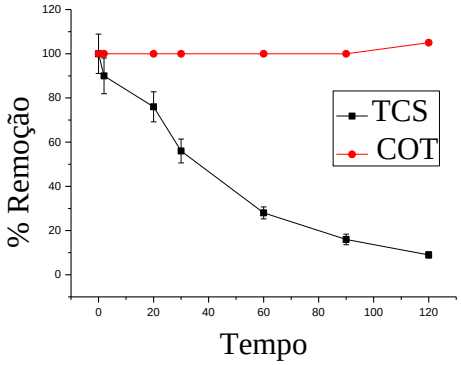


Figura 3 – Mineralização e Remoção do TCS
Fonte: A autora

Por outro lado, os resultados da avaliação do carbono orgânico mostraram que 120 minutos de reação não é um tempo de reação suficiente para promover significativa mineralização do TCS, necessitando de tempos maiores.

Conclusões

O estudo de validação demonstrou que o método pode ser confiável para a determinação de TCS e TCB uma vez que os valores dos parâmetros avaliados encontraram-se dentro dos valores recomendados pela ANVISA e INMETRO. A otimização do processo via planejamento fatorial de experimentos permitiu encontrar as melhores condições de 30 mg L^{-1} de catalisador e pH 10. Em condições otimizadas o processo foi bastante eficiente na degradação do TCS obtendo 90% de degradação em apenas 120 minutos de reação. Porém, nestas condições e no mesmo tempo de reação não foi observada significativa mineralização do TCS.

Agradecimentos

Agradeço a minha orientadora Profª Drª Elaine Regina Lopes Tiburtius pela experiência a mim proporcionada. Ao doutorando Vitor Sena Kosera. Ao laboratório C-LABMU. A Universidade Estadual de Ponta Grossa. A Fundação Araucária.

Referências

CHA, J.; CUPPLES, A. M. Triclocarban and triclosan biodegradation at field concentrations and the resulting leaching potentials in three agricultural soils. **Chemosphere**, v. 81, p. 494-499, set. 2010.

SINGER, H. et al. Triclosan: Occurrence and Fate of a Widely Used Biocide in the Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater Treatment Plants, Surface Waters, and Lake Sediments, **Environmental Science & Technology**, p. 4998-5004, 2 nov. 2002.

JARDIM, W. F.; TEIXEIRA, C. P. A. B. **Processos Oxidativos Avançados Conceitos Teóricos**. v. 3. Campinas: 2004. 83 p. Disponível em: <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2018.

KOSERA, V. S. **Estudo Da Degradação De Triclosan Via Fotocatálise Heterogênea Utilizando Semicondutor Livre e Imobilizado**. 2017, 91 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2017.