



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO EM ÁGUAS: AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO
E TOXICIDADE

RENE PINTO DA SILVA

SAPIENTIA AEDIFICAT

JOÃO PESSOA – PB – BRASIL

MAIO/2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO EM ÁGUAS: AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO
E TOXICIDADE**

RENE PINTO DA SILVA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, da Universidade Federal da Paraíba, como requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof^a Dr^a Ilda Antonieta Salata Toscano

Prof Dr Ary da Silva Maia

JOÃO PESSOA – PB – BRASIL

MAIO/2017

S586e Silva, Rene Pinto da.
Estudo da fotodegradação em águas: avaliação da
degradação e toxicidade / Rene Pinto da Silva. - João Pessoa,
2017.
118 f.: il. -

Orientadores: Ilda Antonieta Salata Toscano, Ary da Silva
Maia.
Tese (Doutorado) - UFPB/ CCEN

1. Química. 2. Água - Toxicidade. 3. Triclosan.
4. Fotocatálise. 5. Niobatos. I. Título.

UFPB/BC

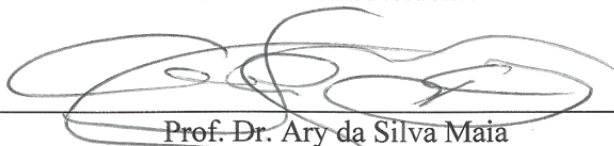
CDU: 54(043)

Estudo da fotodegradação em águas: avaliação da degradação e toxicidade.

Tese de Doutorado apresentada pelo aluno Rene Pinto da Silva e aprovada pela banca examinadora em 08 de maio de 2017.



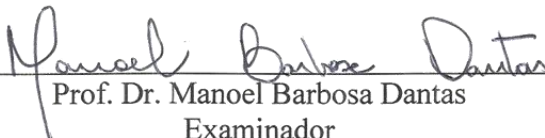
Profª. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano
Orientadora/Presidente



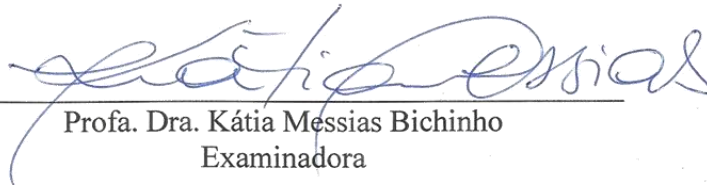
Prof. Dr. Ary da Silva Maia
2º. Orientador



Prof. Dr. Evio Eduardo Chaves de Melo
Examinador



Prof. Dr. Manoel Barbosa Dantas
Examinador



Profª. Dra. Kátia Messias Bichinho
Examinadora



Profª. Dra. Marta Maria da Conceição
Examinadora

Dedicatória

*A Deus, à memória do meu pai, João
Pinto da Silva, a minha mãe, Matilde,
aos meus irmãos, Renan e Itainara,
e aos amigos, por me apoiarem.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado forças e iluminando meu caminho para que pudesse concluir mais uma etapa da minha vida.

A meu Pai, João Pinto da Silva, que partiu deixando saudades. Se agora conquisto mais uma vitória, é porque ele um dia esteve ao meu lado e me ensinou a seguir pelo bom caminho. Hoje a saudade é mais forte, mas sei que ele estará sempre ao meu lado.

A minha Mãe, Matilde, por cumprir este papel magistralmente, pela base sólida que sempre me deu força para encarar a vida de frente e pelo amor intenso.

Aos meus Irmãos, Renan e Itainara, pelo carinho e atenção que sempre tiveram comigo.

A Clediana, que pelo seu amor, carinho, paciência, ajuda e motivação colaborou para a realização deste trabalho.

Aos meus orientadores professores, Dr^a Ilda Antonieta Salata Toscano e Dr Ary da Silva Maia, pela ajuda, sugestões, experiência compartilhada e paciência orientação.

A todos os amigos do Laboratório de Estudos do Meio Ambiente (LEQA)

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram diretamente e indiretamente de alguma forma para o sucesso deste trabalho que não foram mencionadas anteriormente.

RESUMO

Os fármacos e produtos de higiene e cuidados pessoais contribuem de forma benéfica para a melhoria da qualidade de vida do ser humano. Um desses produtos é o triclosan, (TCS), um bactericida muito utilizado na formulação de vários produtos de higiene pessoal, mas quando lançado no ambiente, mesmo em baixas concentrações este composto e seus derivados são considerados alteradores endócrinos e podem afetar a fisiologia reprodutiva de diversas espécies. Em decorrência do amplo espectro de aplicações e de serem apenas parcialmente eliminados nas estações de tratamento de água (ETA) e de esgoto (ETE), estes podem ser encontrados em diferentes compartimentos aquáticos. Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo desenvolver uma metodologia de fotocatalise heterogênea, para promover a mineralização completa do TCS e avaliar a toxicidade dos subprodutos utilizando microalgas, como organismos teste. Para isto, foi realizado um planejamento experimental para determinar as melhores condições operacionais, tendo como variáveis massa do catalisador, potência da lâmpada, tempo e pH, utilizando como fotocatalisador o dióxido de titânio. Os resultados apontaram que 50 mg de TiO_2 P25, potência da lâmpada de 60W, 180 minutos de tratamento e pH=5 foram eficientes, promovendo 94,0% de degradação do TCS. A fotodegradação média do TCS após 360 minutos de tratamento, para amostras sintéticas de TCS, utilizando dióxido de titânio e o hexaniobato de potássio como fotocatalisadores foram de 99,3% e 89,8%, respectivamente, mostrando que o hexaniobato de potássio é bom fotocatalisador quando comparado com um tradicional e comercial (TiO_2 P25). A toxicidade das amostras após o tratamento fotocatalítico foi determinada através da inibição do crescimento celular de microalgas e nenhuma amostra inibiu completamente o crescimento das células de microalgas, portanto, o efluente tratado pode ser classificado como sendo de baixa toxicidade.

Palavras-chaves: triclosan; fotocatalise; niobatos.

ABSTRACT

The pharmaceuticals and products of hygiene and care of personal contribute so beneficial for the improvement of the quality of life of human beings. One of these products is triclosan, (TCS), a bactericide used in formulating various toiletries, but when released into the environment, even in low concentrations of this compound and its derivatives are considered changers endocrine and can affect the reproductive physiology of several species. Due to the broad spectrum of applications and they are only partially eliminated in water treatment plants (ETA) and (ETE), these can be found in different aquatic compartments. On the exposed, this work had the objective of developing a methodology for heterogeneous photocatalysis, to promote complete mineralization of the TCS and evaluate the toxicity of by-products using microalgae, as test organisms. For this, we conducted a trial planning to determine the best operating conditions, with the variables mass of the catalyst, lamp power, time and pH, using dioxide titanium as photocatalyst. The results showed that 50 mg of TiO_2 P25, power of 60 W, 180 minutes treatment and $\text{pH}=5$ were efficient, promoting 94.0% degradation of TCS. The photodegradation of TCS after 360 minutes of treatment, for TCS synthetic samples, using titanium dioxide and potassium hexaniobate as photocatalysts were 99.3% and 89.8%, respectively, showing that potassium hexaniobate is a good photocatalyst when compared to a traditional and commercial photocatalyst (TiO_2 P25). The toxicity of samples after the photocatalytic treatment was determined by inhibition of the cell growth of microalgae and any sample completely inhibited the growth of microalgae cells, therefore, the treated effluent can be classified as being of low toxicity.

Key-words: triclosan; photocatalysis; niobates.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Planejamento experimental 2 ⁴ na fotocatalise heterogênea do TCS.....	48
Tabela 2 -	Resultados do planejamento experimental 2 ⁴ para a fotocatalise do TCS utilizando o TiO ₂ P25 como fotocatalisador e submetido a irradiação com a lâmpada UV-A.....	59
Tabela 3 -	Dados do estudo cinético para a fotocatalise de TCS em amostras sintéticas submetidas à irradiação por lâmpada UV-A.....	70
Tabela 4 -	Taxa de inibição de crescimento das microalgas em diferentes concentrações de TCS.....	74
Tabela 5 -	Taxa de inibição de crescimento das microalgas em diferentes tempos de tratamento com TiO ₂ P25.....	78
Tabela 6 -	Taxa de inibição de crescimento das microalgas em diferentes tempos de tratamento com K ₄ Nb ₆ O ₁₇	83
Tabela 7 -	Parâmetros de rede e volume de célula unitária para K ₄ Nb ₆ O ₁₇ ortorrômbico.....	115
Tabela 8 -	Modelo de regressão linear anova do planejamento experimental 2 ⁴ da fotocatalise heterogênea do TCS.....	117

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Exemplos de estudos utilizando fotocatalisadores na degradação do TCS.....	31
Quadro 2 - Antibióticos, fármacos e hormônios que podem ser encontrados em águas superficiais.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do triclosan ($C_{12}H_7Cl_3O_2$)	24
Figura 2 - Esquema representativo de uma partícula de um semiconductor	29
Figura 3 - Estruturas químicas: (a) Dioxina, (b) Fenol, (c) Diclorofenol e (d) Clorofenol.....	33
Figura 4 - Mecanismo proposto de fotólise e fotocatálise de TCS.	34
Figura 5 - Mecanismo proposto para degradação do TCS.....	36
Figura 6 - Vista aérea da ETE-Mangabeira, do ponto de lançamento, dos pontos de coleta e desembocadura do rio Cuiá, João Pessoa, PB.....	45
Figura 7 – Fotografia dos sistemas de reação: (a) UV-A (b) UV-C	46
Figura 8 - Espécies de microalgas dulcícolas para o estudo da toxicidade: (a) <i>Synechococcus</i> sp (D26Z), (b) <i>Kirchneriella lunaris</i> (D61Z), (c) <i>Chlorella cf minutissima</i> (D97Z), (d) <i>Synechococcus</i> (D112Z), (e) <i>Scenedesmus acuminatus</i> (D115WC), (f) <i>Chlamydomonas</i> sp(D162WC) e (g) <i>Pandorina</i> (D194WC)	51
Figura 9 – (a) Espectros de absorbância na região UV de amostras sintética de TCS e (b) Espectros de absorbância na região UV de amostras de água do rio Cuiá.	54
Figura 10 - Resultados da fotólise direta da solução sintética de TCS a 10 mg L^{-1} submetida à irradiação por lâmpadas UV-A e UV-C durante 360 minutos.....	56
Figura 11 - Resultados da fotocatálise da solução sintética de TCS a 10 mg L^{-1} submetida à irradiação por lâmpadas UV-A e UV-C com potência de 60 W e com 150 mg de TiO_2 durante 360 minutos.....	57
Figura 12 - Gráfico de Pareto do planejamento experimental 2^4 para a fotocatálise do TCS utilizando o TiO_2 P25 como fotocatalisador e submetido a irradiação com a lâmpada UV-A.	60
Figura 13 - Superfície de resposta do planejamento experimental das variáveis pH, potência das lâmpadas e tempo: (a) pH e tempo, (b) pH e potência das lâmpadas e (c) tempo e potências das lâmpadas.....	62
Figura 14 - Superfície de resposta do planejamento experimental das variáveis pH, potência das lâmpadas e tempo de tratamento em relação a massa do catalisador (a) massa do catalisador e tempo, (b) massa do catalisador e potência das lâmpadas e (c) massa do catalisador e pH.....	63

Figura 15 - Resultados da fotocatalise de TCS em amostra sintética, em diferentes concentrações, submetidas à irradiação por lâmpada UV-A com potência de 60 W e com 50 mg de TiO_2 P25 durante 360 minutos.....	64
Figura 16 - Resultados da fotocatalise de TCS em amostra sintética, em diferentes concentrações, submetidas à irradiação por lâmpada UV-A com potência de 60 W e com 50 mg de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ durante 360 minutos.	65
Figura 17 - Resultados da fotocatalise em amostra do rio, em diferentes pontos de coleta, submetidas à irradiação por lâmpada UV-A com potência de 60 W e com 50 mg de TiO_2 P25 durante 360 minutos.	66
Figura 18 - Resultados da fotocatalise em amostra do rio, em diferentes pontos de coleta, submetidas à irradiação por lâmpada UV-A com potência de 60 W e com 50 mg de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ durante 360 minutos.	67
Figura 19 – Resultados da cinética de degradação fotocatalítica de TCS em amostras sintéticas utilizando TiO_2 P25 e submetidas à irradiação por lâmpada UV-A.....	69
Figura 20 Resultados da cinética de degradação fotocatalítica de TCS em amostras sintéticas utilizando $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e submetidas à irradiação por lâmpada UV-A.....	69
Figura 21 - Resultados da adsorção de amostras sintéticas de TCS na superfície dos catalisadores com 50 mg de TiO_2 P25 e com $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ durante 180 minutos.	71
Figura 22 - Resultados da determinação da concentração crítica do TCS empregando as microalgas: (a) D26Z, (b) D61Z, (c) D97Z, (d) D112Z, (e) D115WC, (f) D162WC e (g) D194 WC.....	73
Figura 23 - Resultados do teste de toxicidade de amostras sintéticas de TCS tratadas utilizando TiO_2 P25 como fotocatalisador empregando as microalgas: (a) D61Z, (b) D97Z, (c) D115WC, (d) D162WC e (e) D194 WC.	76
Figura 24 - Resultados do teste de toxicidade de amostras do rio Cuiá tratadas utilizando TiO_2 P25 como fotocatalisador empregando as microalgas: (a) D61Z, (b) D97Z, (c) D115WC, (d) D162WC e (e) D194 WC.	77
Figura 25 - Resultados do teste de toxicidade de amostras sintéticas de TCS tratadas utilizando $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ como fotocatalisador empregando as microalgas: (a) D61Z, (b) D97Z, (c) D115WC, (d) D162WC e (e) D194 WC.	80
Figura 26 - Resultados do teste de toxicidade de amostras do rio Cuiá utilizando $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ como fotocatalisador empregando as microalgas: (a) D61Z, (b) D97Z, (c) D115WC, (d) D162WC e (e) D194 WC.....	82

Figura 27 - Espectro vibracional na região do infravermelho do catalisador sintetizado $K_4Nb_6O_{17}$	109
Figura 28 - Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis do catalisador sintetizado $K_4Nb_6O_{17}$	111
Figura 29 - Espectroscopia Raman do catalisador sintetizado $K_4Nb_6O_{17}$	113
Figura 30 - Difração de raios-X do catalisador sintetizado $K_4Nb_6O_{17}$	115
Figura 31 - Curva analítica de soluções de TCS em concentrações de 0,5 a 4,0 mg L^{-1}	118

LISTA DE SIGLAS

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CE – Contaminante emergente

CO₂ – Dióxido de carbono

DCDD - dibenzodictloro-p-dioxina

ETA – Estação de tratamento de água

ETE – Estação de tratamento de esgoto

FPHCP – Fármacos e produtos de higiene e cuidados pessoais

POA – Processos oxidativos avançados

SC - Semicondutor

TCS - Triclosan

USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

UV - Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVO GERAL.....	20
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	22
3.1 Contaminantes Emergentes.....	22
3.1.1 Triclosan	23
3.2 Tratamento de Efluentes.....	25
3.2.1 Processos Oxidativos Avançados.....	26
3.2.1.1 Sistema Heterogêneo	28
3.2.1.1.1 Fotocatalisadores.....	28
3.2.1.1.2 Niobatos.....	32
3.3 Degradação de triclosan através da fotólise e fotocatalise	33
3.4 Toxicidade do triclosan	39
3.4.1 Testes ecotoxicológicos.....	40
3.4.2 Ensaio de ecotoxicidade	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1 Reagentes e soluções.....	43
4.2 Catalisadores	44
4.2.1 Dióxido de titânio	44
4.2.2 Niobato	44
4.3 Amostras de água de rio	44
4.4 Experimentos de fotocatalise	45
4.4.1 Sistema de reação.....	45
4.5 Ensaio de fotodegradação.....	46
4.5.1 Análise de medição.....	46
4.5.2 Degradação do triclosan por fotólise direta.....	47
4.5.3 Degradação do triclosan por fotocatalise heterogênea.....	48
4.5.4 Planejamento experimental	48
4.5.5 Estudo cinético.....	49
4.5.6 Estudo de adsorção	50
4.5.7 Teste de toxicidade com as microalgas	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54

5.1 Análise de medição.....	54
5.2 Degradação do triclosan por fotólise direta.....	55
5.3 Degradação do triclosan por fotocatalise heterogênea	57
5.4 Planejamento experimental.....	58
5.5 Estudo cinético.....	64
5.6 Estudo de adsorção	71
5.7 Teste de toxicidade com as microalgas	72
5.7.1 Determinação da concentração crítica de TCS	72
5.7.2 Determinação da toxicidade das amostras após a fotocatalise	75
5.7.2.1 Toxicidade em amostras tratadas com TiO_2 P25.....	75
5.7.2.2 Toxicidade em amostras tratadas com $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$	79
6 CONCLUSÕES	86
7 REFERÊNCIAS	89
APÊNDICES.....	108

INTRODUÇÃO



1 INTRODUÇÃO

O aumento da densidade demográfica e a crescente industrialização levam ao comprometimento da qualidade e da quantidade dos recursos de água doce, que se tornam sempre mais escassos, afetando a vida das pessoas (SOUZA, 2014). O consumo excessivo associado à introdução de substâncias perigosas para a saúde humana nas águas é a mais séria ameaça à oferta mundial de água doce (RIBEIRO e ROOKE, 2010). A presença de compostos tóxicos, denominados contaminantes emergentes, restringem ainda mais o uso das águas (RADJENOVIC *et al.*, 2007).

Os contaminantes emergentes podem ser definidos como substâncias químicas, de ocorrência natural ou antrópica, que não é normalmente controlado no ambiente, mas que tem potencial para causar efeitos adversos ecológicos e/ou sobre a saúde humana. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) são poluentes que, atualmente, não estão incluídos em programas de monitoramento e que podem se tornar candidatos para legislações futuras, dependendo de pesquisas sobre a toxicidade, efeitos sobre a saúde, percepção pelo público e dados sobre sua ocorrência em vários ambientes (ROCHA e JÚNIOR, 2014).

Muitos compostos classificados como contaminantes, que estão naturalmente presentes no meio ambiente, são tolerados pelo organismo, como é o caso dos fármacos, que são substâncias utilizadas para tratar ou prevenir doenças (ROSE, 2007). No entanto, o acúmulo dessas substâncias acima dos níveis de segurança, pode causar impactos negativos. Assim, os poluentes podem se acumular com o tempo, fornecendo um problema de contaminação a longo prazo (SODRE *et al.*, 2007).

Embora os produtos farmacêuticos sejam consumidos há décadas, apenas durante os últimos anos seu destino e liberação no meio ambiente aquático foram reconhecidos como uma das questões mais urgentes da química ambiental, mesmo considerando que os parâmetros de água potável atual não exigem limites ambientais para aproximadamente 7.000 compostos farmacêuticos (CHATZITAKIS *et al.*, 2008). Compostos farmacêuticos ativos têm sido detectados em diversos sistemas públicos de água como resultado das atividades humanas, animais e de cultivo (COLAÇO *et al.*, 2014). Os fármacos e produtos de higiene e cuidados

peçoais (FPHCP) pertencem a um grupo diversificado de produtos químicos utilizados nos mais variados segmentos da indústria como sabões, detergentes, antissépticos bucais etc. (CALIMAN e GAVRILESCU, 2009).

Dentre os FPHCP, o triclosan (TCS) é um composto bactericida utilizado na formulação de uma ampla variedade de produtos de uso pessoal, como sabonetes, xampus, antissépticos, desodorantes, cremes dentais, cosméticos, em produtos de limpeza, em têxteis e plásticos, entre outros (MORAES *et al.*, 2015; BEDOUX *et al.*, 2012).

Quando os antibióticos e biocidas, como o TCS, atingem o ambiente natural, apresentam atividade biológica em concentrações extremamente baixas e favorecendo o desenvolvimento de resistência em microrganismos expostos a esses contaminantes (LIU *et al.*, 2013).

Devido ao uso em larga escala e aos possíveis problemas causados pela liberação de TCS no ambiente, o trabalho desenvolvido propôs-se a aplicar um método de remoção do TCS e de seus subprodutos, a fim de minimizar os impactos aos sistemas receptores. Dentre os métodos tidos como eficientes para este contaminante, estão os processos oxidativos avançados (POA), como a fotocatalise heterogênea.

A vantagem da fotocatalise heterogênea é promover a mineralização completa do TCS, evitando a produção de rejeitos tóxicos (KLIEGMAN *et al.*, 2013). A fim de verificar a eficiência do tratamento referente à ausência de subprodutos tóxicos, foram feitos testes de toxicidade utilizando microalgas como organismos-testes.

OBJETIVO

2 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização do dióxido de titânio (TiO_2 P25) e hexaniobato de potássio ($\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) como fotocatalisadores para a eliminação de TCS em águas e avaliar a toxicidade do TCS e de seus prováveis subprodutos a partir de testes de toxicidade aguda em microalgas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar e comparar a eficiência do tratamento de fotólise com a fotocatalise heterogênea e das lâmpadas UV-A e UV-C, em amostras sintéticas de TCS.
- Aplicar um planejamento experimental para encontrar as melhores condições do processo fotocatalítico do TCS.
- Aplicar um fotocatalisador comercial tradicional (TiO_2 P25) e o catalisador sintetizado hexaniobato de potássio ($\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) no processo fotocatalítico, em amostras sintéticas e do rio Cuiá, para avaliar a decomposição do TCS.
- Comparar os resultados de decomposição do TCS entre os catalisadores, através da diminuição da concentração do contaminante antes e após os tratamentos.
- Avaliar o efeito da adsorção do TCS sobre a superfície dos catalisadores.
- Avaliar a toxicidade das amostras sintéticas de TCS e das amostras de água coletados no rio Cuiá antes e após a fotocatalise, com ensaios de toxicidade aguda utilizando microalgas.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Contaminantes Emergentes

Os avanços tecnológicos colocaram no mercado uma ampla variedade de substâncias ou compostos químicos utilizados para os mais variados usos, como por exemplo, na formulação ou como intermediários de muitos produtos utilizados em nosso dia-a-dia, contribuindo de forma significativa para a melhoria da qualidade de vida do ser humano (PÁDUA, 2009).

O desenvolvimento de medicamentos, produtos de higiene pessoal, hormônios, agentes tensoativos, conservantes, filtros UV, defensivos agrícolas e aditivos alimentares, entre outros, trouxeram muitos benefícios para os seres humanos (HERNÁNDEZ-LEAL, 2011). Contudo, aumenta a preocupação devido ao uso excessivo destes produtos que acabam atingindo o meio ambiente, seja na forma de resíduos sólidos, efluentes líquidos, emissões gasosas e, até mesmo, durante a sua utilização ou pelo lançamento accidental ou indiscriminado no meio ambiente (EPA, 2011).

Essas substâncias potencialmente tóxicas, cujos efeitos ou presença no ambiente são ainda pouco conhecidos, recebem o termo de Contaminantes Emergentes (CE) (MOREIRA e GONÇALVES, 2013). Os CE podem ser definidos como um grupo de substâncias químicas novas ou que já estão presentes no ambiente por um longo período de tempo, mas que não são regulamentadas que não eram, anteriormente, detectados ou não tinham sido considerados como um risco ao meio ambiente, podendo levar às altas concentrações em longo prazo (IUPAC, 2016).

Esses contaminantes não possuem uma legislação de controle ambiental para regulamentar a concentração máxima permitida no meio ambiente, proporcionando risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente (SILVA e COLLINS, 2011).

Os estudos dos contaminantes emergentes aumentam, principalmente, devido aos potenciais efeitos adversos que podem causar nos ecossistemas e na saúde humana (NEALE *et al.*, 2011), pois podem apresentar atividade biológica em

concentrações muito baixas, o que confere a essas substâncias grande relevância ambiental (ZWIENER e FRIMMEL, 2004).

Os fármacos e hormônios são continuamente liberados no meio ambiente principalmente através de excreções urinárias ou fecais e por disposição inadequada de fármacos não utilizados ou com expiração do prazo de validade (GROS *et al.*, 2006; VAN NUIJS *et al.*, 2011; BILA e DEZOTTI, 2007). Os produtos de higiene e cuidado pessoal são eliminados continuamente no meio ambiente, através das descargas de esgotos domésticos e industriais (SILVA, 2010).

Outro exemplo de rota de contaminação de microcontaminantes pode ser o composto proveniente do estrume, usados como fertilizante na agricultura, que são capazes de promover a contaminação das águas subterrâneas e superficiais. Os excrementos da criação de animais (gado, porcos, galinha etc.) são considerados fontes potenciais de contaminação por fármacos e estrógenos no ambiente (VERAS, 2006).

3.1.1 Triclosan

O triclosan (TCS) (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol), comercialmente conhecido como Irgasan ou Irgacare, é um composto antimicrobiano ativo de largo espectro contra bactérias gram-positivas e gram-negativas, fungos e leveduras (SCHWEIZER, 2001). O TCS se apresenta na forma de pó cristalino esbranquiçado a branco, sua fórmula molecular é $C_{12}H_7Cl_3O_2$, possui massa molecular de 289,4 g/mol, possui baixa solubilidade em água ($12,0 \text{ mg L}^{-1}$ a 20°C), hidroliticamente estável, não volátil ($5,3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ a 20°C), de 4,8 a pH neutro, pKa de 8,14, tornando-se aniônico em pH alcalino e elevada estabilidade térmica (LOPEZ-AVILA e HITES, 1980). De acordo com as classes dos CE o TCS está classificado como produtos de higiene pessoal do tipo antimicrobiano ou antisséptico (ANVISA, 2016). O TCS possui um grupo fenol e átomos de cloro substituídos, conforme mostrado na Figura 1.

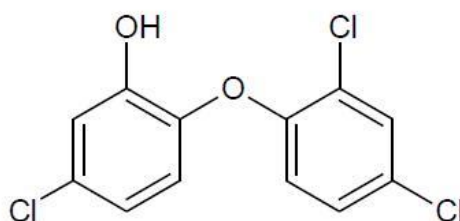


Figura 1 - Estrutura química do triclosan ($C_{12}H_7Cl_3O_2$)
 Fonte: MEZCUA *et al.*, 2004

O TCS é utilizado na formulação de uma ampla variedade de produtos de uso pessoal, como sabonetes antissépticos, desodorantes, cremes dentais, cosméticos, entre outros (MORAES *et al.*, 2015).

Considerando que esse composto é um componente de produtos de uso pessoal, é de se esperar que, após ser utilizado, resíduos contendo TCS sejam liberados nos sistemas de coleta de esgoto, chegando até as ETE (ORVOS *et al.*, 2002). Embora uma fração significativa de TCS seja removida nas ETEs, de 25 a 75%, ainda assim, concentrações de TCS têm sido encontradas nesses efluentes (SINGER *et al.*, 2002).

Ying e Kookana (2007) detectaram TCS em efluentes de dezenove ETE da Austrália, Mcavoy *et al.* (2002) encontraram TCS em cinco ETE dos EUA e Lindström *et al.* (2002) encontraram nos efluentes de sete ETE na Suíça concentrações de TCS.

A presença do TCS no meio ambiente pode favorecer o surgimento de bactérias superresistentes que, caso atinjam o organismo humano, são capazes de causar infecções que dificilmente são curadas pelos antibióticos disponíveis no mercado (MELO, 2010). Há estudos de ecotoxicidade que sugerem toxicidade aguda para organismos aquáticos quando expostos ao TCS, devido a bioacumulação (ARARAMI e READMAN, 2007). Veldhoen *et al.* (2006) relatam efeitos adversos como alteração hormonal da tireoide em amostras de sapos (*Rana catesbeiana* e *Xenopus laevis*) da América do Norte, após exposição por 24 h ao TCS. Orvos *et al.* (2002) avaliaram a toxicidade do TCS com algas marinhas e verificaram que o crescimento da alga *Scenedesmus subspicatus* foi alterada quando exposta por 96 h com TCS, mas voltando a crescer após transferidas para um meio sem TCS, o que indica que, nesse caso, o biocida interfere no crescimento ao inativar as células.

Deste modo, o destino ambiental de TCS é um assunto de interesse amplo devido à sua estrutura química similar a contaminantes tóxicos persistentes e bioacumulativos (AGÜERA *et al.*, 2003; LATCH *et al.*, 2003; MEZCUA *et al.*, 2004; RULE *et al.*, 2005).

3.2 Tratamento de Efluentes

A principal fonte de contaminação dos contaminantes emergentes no meio ambiente é o lançamento de esgotos domésticos, tratados ou não, em cursos de água (BILA e DEZOTTI, 2007). As ETEs recebem um grande espectro de contaminantes das águas residuais domésticas e/ou industriais, que não são completamente eliminados durante o processo de tratamento. Assim, nas saídas das ETEs, uma mistura complexa de contaminantes, incluindo os microcontaminantes e os seus metabólitos são descarregados nos rios (YOON *et al.*, 2010).

Devido a sua grande utilização, o TCS foi identificado em águas residuais (CANOSA *et al.*, 2005; HUA *et al.*, 2005; THOMAS e FOSTER, 2005), em águas superficiais (RAIMUNDO, 2011; HUA *et al.*, 2005), e em outras matrizes ambientais (AGÜERA *et al.*, 2003; BOEHMER *et al.*, 2004). Uma das possíveis fontes de resíduos de FPHCP no meio aquático, são os efluentes das estações de tratamento de esgoto (ETE), uma vez que nem todos os contaminantes são quantitativamente removidos, promovendo a contaminação das águas superficiais e subterrâneas (HEBERER, 2002).

Assim, embora parte do TCS que chega a uma ETE seja removido durante o tratamento convencional (SINGER *et al.*, 2002), concentrações significativas de TCS têm sido encontradas nos efluentes das estações, mostrando que a atual configuração das ETEs não é adequada para a remoção de TCS, a níveis em que não sejam observados seus efeitos. Esse micropoluentes, quando associado com matéria orgânica dissolvida, pode ser transportado ao longo da ETE sem sofrer qualquer modificação (KHANAL *et al.*, 2006). Em função disso, diversos processos de tratamento têm sido avaliados, nos últimos anos, para aumentar os níveis de remoção de TCS das águas.

Os sistemas de tratamento de efluentes fazem a transformação dos poluentes dissolvidos e em suspensão em gases inertes e ou sólidos sedimentáveis para a posterior separação das fases sólida e líquida, através da utilização do tratamento primário, que faz a separação grosseira da água de outros materiais. O tratamento secundário ou biológico diz respeito à redução de matéria orgânica, seguidos por decantação e filtração (LINS, 2010).

Na prática, devido à diversidade dos efluentes, a aplicação de métodos de tratamento tem sido continuamente alterada, levando-se em consideração a natureza e as propriedades dos efluentes a serem tratados, visando cumprirem as exigências crescentes sobre a qualidade dos efluentes finais (HANDBOOK, 2007). Então, embora o TCS que chega à ETE seja removido, muitas vezes é necessário um pós-tratamento da água tratada, uma vez que já foi verificado a ineficácia dos tratamentos convencionais (KOLPIN *et al.*, 2002).

3.2.1 Processos Oxidativos Avançados

Uma das alternativas para tratamento de efluente é a utilização da radiação eletromagnética como a fotólise, onde a luz é a fonte de energia para promover a destruição do poluente e/ou desinfetar o efluente (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Na reação de fotólise, a energia eletromagnética empregada interage com o contaminante que absorve os fótons promovendo à transferência de elétrons, e desta forma, degradando as moléculas complexas em outras formas de espécies químicas menos nocivas ao meio ambiente (PERIPATO, 2017).

Os processos oxidativos são métodos de tratamento de efluentes que visam à destruição ou a decomposição dos materiais (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Podendo ser utilizado como método alternativo para o tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos, principalmente em processos fotocatalíticos (MOURÃO *et al.*, 2009; RAFGAH *et al.*, 2006).

Os POAs são definidos como os processos com potencial de produzir radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente oxidantes, em quantidade suficiente para degradar compostos orgânicos até dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Radicais

hidroxilas podem ser obtidos a partir de oxidantes fortes, como H_2O_2 e O_3 , combinados ou não com irradiação (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A principal vantagem dos POAs sobre outros métodos de tratamento de efluentes é alcançar a mineralização do poluente e não somente realizar a transferência de fase, podendo ser utilizados associados a outros processos de pré e/ou pós-tratamento, isso porque apresentam uma cinética de reação elevada, geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada (PALÁCIO, 2009; TAMBOSI, 2005).

Oxidantes químicos podem ser utilizados no tratamento de águas residuárias com várias finalidades, como por exemplo, remoção de cor, controle de gosto e odor, redução de compostos orgânicos, precipitação de metais, destruição de microrganismos. A oxidação envolve a troca de elétrons entre as espécies químicas, mudando o estado oxidativo das espécies envolvidas (POLEZI, 2003).

O custo do tratamento de efluentes por oxidação química é geralmente mais elevado do que outros tratamentos. Porém, os POAs podem ser usados de forma econômica para degradar/decompor/mineralizar substâncias orgânicas, que são recalcitrantes ou tóxicas a microrganismos, servindo como etapas de pré-tratamento para processos biológicos, visando gerar produtos de menor impacto ambiental (WEBER e LeBOUEF, 1999).

Os POAs sofrem a influência de fatores como a concentração do contaminante orgânico, a presença e concentração de oxidantes auxiliares (H_2O_2 , O_3), a dopagem e a forma cristalina do catalisador, forma do uso do catalisador, características da fonte luminosa, do sistema de operação, da geometria e dos parâmetros hidrodinâmicos do reator, temperatura, pH, presença de íons, entre outros (MILLS *et al.*, 1993; POLEZI, 2003; TEIXEIRA e JARDIM, 2002).

A importância dos POAs foi reconhecida pela USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) com a publicação do Handbook “Advanced Oxidation Process” (USEPA, 1998), devido à alta eficiência, versatilidade, podendo ser utilizados para degradar substratos de qualquer natureza química, na possibilidade de emprego para degradar poluentes cuja concentração seja muito baixa e não gerando resíduos.

No entanto, os POAs possuem algumas desvantagens como os custos, que podem ser elevados, a taxa de oxidação química do poluente é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxilas, nem todos os processos estão disponíveis em

escala apropriada e apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração de poluentes (RAMOS, 2012; SAGGIRO, 2014).

Existem duas formas de dividir os POAs: sistemas homogêneos e heterogêneos. Nos sistemas homogêneos, não existe a presença de catalisadores na forma de sólidos, ocorrendo em uma única fase. Já os heterogêneos são realizados em sistema polifásico, na presença de catalisadores sólidos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

3.2.1.1 Sistema Heterogêneo

Na fotocatalise heterogênea, a reação química é baseada na absorção direta ou indireta da radiação pelo catalisador. As reações feitas na presença dos catalisadores são chamadas de reações catalíticas (VIEIRA *et al.*, 2005). A sua principal vantagem é evitar a adição de produtos químicos e obter a recuperação do catalisador.

Na interface solução/catalisador, ocorre a formação de radicais $\bullet\text{OH}$, que podem ser produzidos a partir de oxidantes como H_2O_2 ou O_3 (MAZZARINO, 1999).

Os fotocatalisadores devem possuir elevada estabilidade físico-química, podem ser utilizados imobilizados em substratos ou dispersos na solução e que seja possível o processo de separação do catalisador da solução fotocatalítica (KATAOK, 2011).

3.2.1.1.1 Fotocatalisadores

Os catalisadores semicondutores (SC), que possuam a capacidade de produzir radicais livres como o radical $\bullet\text{OH}$, possuem uma região de energia mais baixa, denominada de banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre, e uma região de energia mais alta, definida como banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar a dos metais. Entre essas duas regiões,

existe a zona de *band-gap* que é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo da BV para a BC (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; HOFFMANN *et al.*, 1995).

Os SCs, em seu estado fundamental, possuem níveis de energia que não são contínuos e, por isso, não conduzem eletricidade. Entretanto, quando irradiados com fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia de *band-gap*, ocorre uma excitação eletrônica e o elétron sofre promoção da BV para a BC, gerando um par elétron/lacuna. Esse par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície, pode sofrer recombinação interna ou participar de reações de oxirredução, com absorção de espécies como H_2O , OH^- , O_2 e compostos orgânicos, levando à geração do radical $\bullet\text{OH}$ na interface partícula/solução (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; LIU *et al.*, 2013). Um mecanismo simplificado para a fotoativação de um catalisador semiconductor é ilustrado na Figura 2.

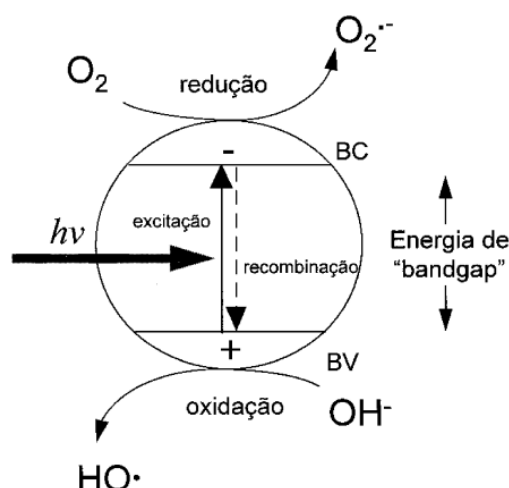


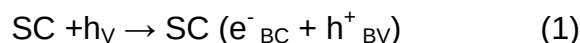
Figura 2 - Esquema representativo de uma partícula de um semiconductor
Fonte: TEIXEIRA e JARDIM, 2004

Nos processos fotocatalíticos, as reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da banda de valência e a água ou com os íons hidroxila, produzindo radicais hidroxila. As reações de redução podem ocorrer entre o elétron da banda de condução e o oxigênio, produzindo o íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), o qual pode produzir peróxido de hidrogênio. Este, por sua vez, produz radicais $\bullet\text{OH}$ (SURI *et al.*, 1993).

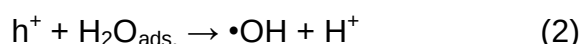
A geração de radicais $\bullet\text{OH}$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor (Equações 1-3), os quais podem, subsequentemente, oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição

entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (equação 4) (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

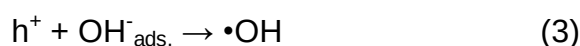
- Fotoativação da partícula de semicondutor:



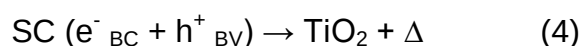
- Reação entre a lacuna da banda de valência e a água adsorvida:



- Reação entre a lacuna da banda de valência e os grupos OH^- na superfície da partícula de TiO_2 :



- Processo de recombinação do par elétron/lacuna:

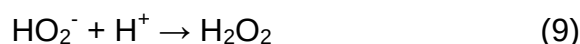
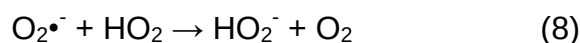
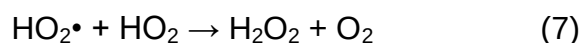


O mecanismo de degradação não se dá exclusivamente através do radical hidroxila, mas também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio ($\text{O}_2^{\bullet-}$, $\text{HO}_2^{\bullet}$, etc.) (Equações 5-11) formadas pela captura de elétrons foto gerados (WONG *et al.*, 1995):

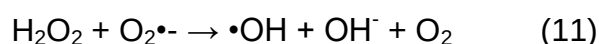
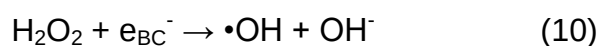
- Formação do íon radical superóxido:



- Formação de peróxido de hidrogênio:



- Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



Dentre os fotocatalisadores como ZnO, CeO₂, Nb₂O₅ e Ta₂O₅ (FUJISHIMA *et al.*, 2008), o dióxido de titânio (TiO₂) é um dos que mais se destaca para promover a oxidação dos contaminantes orgânicos, devido a sua grande eficiência, durabilidade, fotoestabilidade, insolubilidade e atoxicidade (CHOI *et al.*, 2010). O Quadro 1 apresenta alguns fotocatalisadores utilizados na degradação do TCS, com os respectivos autores:

Quadro 1 – Exemplos de estudos utilizando fotocatalisadores na degradação do TCS.

Catalisador	Representação	Autores
Dióxido de titânio	TiO ₂	Kliegman <i>et al.</i> , 2013
Cério dopado com dióxido de titânio	Ce-TiO ₂	Santiago-Morales <i>et. al.</i> , 2013
Nanotubos de dióxido de titânio suportado em nanotubos de carbono de parede simples	TiO ₂ - SWCNTs	Murgolo <i>et. al.</i> , 2015
Ag-Ti-Si ternário modificado α -Bi ₂ O ₃ esferas nanoporosas	TMBS	Dai e Yin, 2015
Dióxido de titânio	TiO ₂	Fernández <i>et. al.</i> , 2014
Dióxido de titânio imobilizado em esfera	TiO ₂	Miranda-García <i>et. al.</i> , 2014
Filmes de dióxido de titânio em pedras vulcânicas meso-porosa	TiO ₂ -pedras vulcânicas meso-porosa	Martíneza <i>et. al.</i> , 2014
Nanotubos de dióxido de titânio	Nanotubos-TiO ₂	Liu <i>et. al.</i> , 2013
Ouro revestido com nanofios de óxido de Cobre (I)	Au-Cu ₂ O	Niu <i>et. al.</i> , 2015
Dióxido de titânio	TiO ₂	Stamatis <i>et. al.</i> , 2014
Beta óxido de bismuto	β -Bi ₂ O ₃	Schlesinger <i>et. al.</i> , 2013
Titânia zircônia	ZrO ₂ -TiO ₂	Han <i>et. al.</i> , 2014
Dióxido de titânio	TiO ₂	Ding <i>et. al.</i> , 2013

3.2.1.1.2 Niobatos

O nióbio é um metal estratégico em diversas áreas do conhecimento, sendo que dados recentes indicam que a abundância relativa deste elemento na crosta terrestre seja equivalente à dos elementos nitrogênio, gálio e lítio (BIZETO *et al.*, 2009). O nióbio está presente no solo de diversos países, entre os principais estão o Canadá e Austrália, mas 98% das reservas conhecidas no mundo estão no Brasil, com reservas superiores a 842.460.000 toneladas, representando 90% do fornecimento mundial de nióbio e seus diversos compostos (U.S. GEOLOGICAL SURVEY MINERALS, 2013).

Dentre as principais aplicações do nióbio, estima-se que 75% do consumo mundial esteja focado na produção de aço microligado (liga de aço melhorada por meio da adição de outros elementos), atuando como um elemento de liga de alta resistência em aços de baixa-liga (aços com baixos teores de liga com altos limites de resistência) (U.S. GEOLOGICAL SURVEY MINERALS, 2011). Por outro lado, a química do nióbio é extremamente rica em função da capacidade deste metal apresentar diferentes estados de oxidação, muito embora seu estado mais comum e estável seja Nb(V). Esta característica está baseada no fato de que sua elevada carga e tamanho reduzido do íon sejam responsáveis por sua grande afinidade ao oxigênio, resultando em estruturas óxidas extensas (BIZETO *et al.*, 2009).

Os niobatos podem ser utilizados como fotocatalisadores, devido a sua capacidade de decompor por completo a água em H₂ e O₂ (KUDO *et al.*, 1988; SAYAMA *et al.*, 1990). Dentre os niobatos, o hexaniobato de potássio (K₄Nb₆O₁₇) é utilizado como fotocatalisador. Segundo Hattori *et al.*, (2006), o K₄Nb₆O₁₇ pode atuar não somente como um fotocatalisador eficaz, mas também como um material hospedeiro semicondutor para a decomposição de água e outras reações fotoquímicas.

Os oxocompostos de nióbio, dentre eles os niobatos, têm chamado atenção em função da grande quantidade de aplicações tecnológicas que os mesmos apresentam em diversos campos do conhecimento. Especificamente, o hexaniobato de potássio (K₄Nb₆O₁₇) é um composto com larga aplicabilidade em estudos de catálise heterogênea, seja como suporte, seja como fase ativa de reações que necessitem de sítios ativos ácidos ou sítios ativos redox (QU *et al.*, 2010). Apresenta

uma estrutura lamelar única, o que lhe confere propriedades fotocatalíticas, capacidade de troca iônica e a consequente possibilidade de ser utilizado na síntese de nanocompósitos (LIU *et al.*, 2003; UCHIDA *et al.*, 1998; ZHANG *et al.*, 2008).

Os pesquisadores Ferrari-Lima *et al.* (2015) utilizaram $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ como fotocatalisadores para avaliar a fotodegradação de benzeno, tolueno e xilenos sob irradiação UV-A e luz visível. Após 150 minutos de irradiação a degradação dos poluentes apresentou uma eficiência de 65%.

3.3 Degradação de triclosan através da fotólise e fotocatalise

Singer *et al.* (2002) relataram uma taxa de degradação significativa de TCS por fotólise no lago Greifensee na Suíça, indicando que este pode ser o principal motivo da eliminação da presença desse composto no lago. Logo, a fotólise pode ser um método promissor para complementar o processo de remoção de TCS nas ETEs. No entanto, um dos principais inconvenientes da utilização de fotólise para degradar o TCS é a produção de intermediários nocivos. Aranami e Readman (2007) avaliaram o efeito da irradiação UV na degradação de TCS em amostras de água doce e do mar, concluindo que a 2,8-dibenzodichloro-p-dioxina é produzido na fotólise do TCS. Mezcua *et al.* (2004) também verificaram a presença de 2,7/2,8-dibenzodichloro-p-dioxina após a fotólise direta com luz solar natural em amostras de águas independentemente do pH. Dioxinas e fenóis (Figura 3), na presença ou na ausência de íons cloreto, são materiais ambientalmente preocupantes devido à sua elevada toxicidade e potencial de bioacumulação, portanto, é de extrema importância impedir sua produção durante a degradação do TCS durante a fotólise.

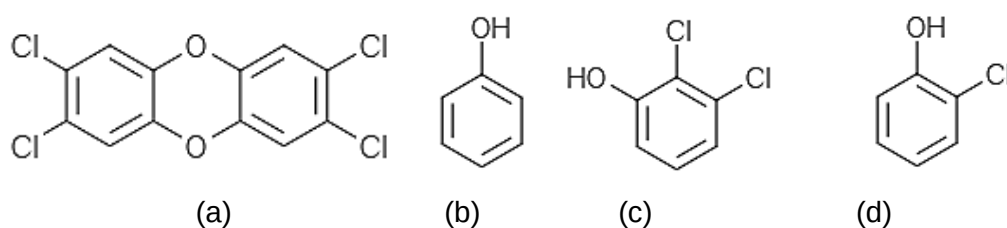


Figura 3 - Estruturas químicas: (a) Dioxina, (b) Fenol, (c) Diclorofenol e (d) Clorofenol.
Fonte: MEZCUA *et al.*, 2004.

Bensoussa e Bensoussa (2015) mostraram que uma das grandes preocupações relacionadas à presença do TCS nos corpos d'água está na sua capacidade de gerar subprodutos clorados e dioxinas. Além disso, nas ETAs e ETEs, o uso de cloro livre como agente desinfetante pode converter até 12% de TCS em 2,8-dibenzodichloro-p-dioxina (2,8-DCDD).

Ben *et al.* (2016), avaliando os efeitos da combinação da radiação ultravioleta com cloro na degradação de TCS, descobriram que ocorre a geração de uma série de clorofenóis.

As investigações de Son *et al.* (2007) mostraram a presença de dioxinas após a fotólise do TCS. No entanto, a dioxina não foi detectada na fotólise de TCS em condições com maior contribuição de radicais oxidantes, como os radicais $\bullet\text{OH}$. Desta forma, a reação fotocatalítica pode ser uma alternativa para prevenção da produção de dioxinas, sendo importante maximizar a produção de oxidantes, tais como os radicais $\bullet\text{OH}$ (MILLS e HUNTE, 1997; HOFFMAN *et al.*, 1995). De acordo com Carraway *et al.* (1994) a fotocatalise pode mineralizar completamente uma variedade de compostos alifáticos e aromáticos sob condições adequadas.

Kliegman *et al.* (2013) propuseram um mecanismo de formação de dioxinas e intermediários do tipo fenol após a fotodegradação de TCS, representado na Figura 4:

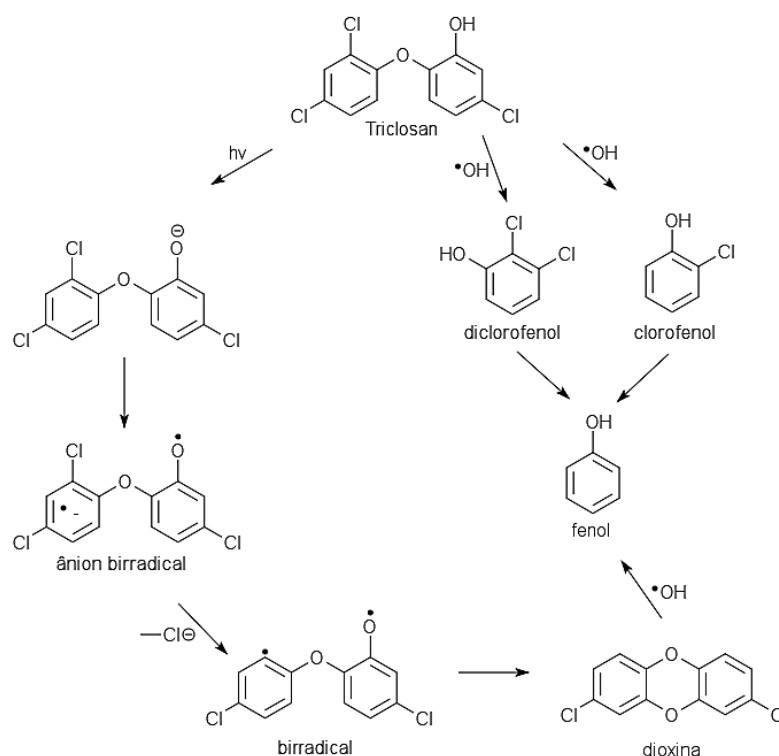


Figura 4 - Mecanismo proposto de fotólise e fotocatalise de TCS.

Fonte: Adaptado de KLIEGMAN *et al.*, 2013.

Após a absorção de luz, é iniciada a oxidação ou a formação de produtos por hidrodesalogenação do TCS devido à abstração do átomo de hidrogênio a partir de um solvente. Em seguida, ocorre a transferência eletrônica intramolecular, formando um ânion birradical. A clivagem subsequente da ligação C-Cl orto produz um birradical que pode formar como produtos o dibenzodiclora-p-dioxina (DCDD) (KLIEGMAN *et al.*, 2013). A ligação C-Cl pode ser clivada por fótons devido à sua energia de ligação mais baixa em comparação com as ligações O-H e C-H (SCHWARZENBACH *et al.*, 1993). Este mecanismo pode explicar a formação de DCDD na fotólise do TCS.

Son *et al.* (2009) descrevem que o desaparecimento dos intermediários do tipo dioxina durante a fotocatalise pode estar estreitamente relacionado com a produção de radical $\bullet\text{OH}$ na fotocatalise. Se existe elevada produção de radical $\bullet\text{OH}$, este pode atacar os intermediários, tais como dibenzodiclora-p-dioxina (DCDD), quebrando as ligações das dioxinas, resultando na produção de diclorofenol, clorofenol e fenol. Esses compostos foram detectados como intermediários na fase inicial, com tempo de 20 minutos. Por fim, foram mineralizados e transformados em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos. A detecção de dibenzo-p-dioxina e fenóis clorados na fotólise do TCS são consistentes com estudos anteriores (SON *et al.*, 2007; MILLS e HUNTE, 1997; LATCH *et al.*, 2003). Portanto, considerando-se a eficiência da degradação do TCS e a toxicidade das dioxinas intermediárias, é mais eficaz utilizar o processo de fotocatalise no tratamento de TCS em relação ao uso de fotólise, somente.

Assim, pode-se concluir que o TCS, quando liberado no meio ambiente, pode ser transformado em intermediários do tipo dioxina, devido à sua alta sensibilidade para fotólise. Contudo, com um processo fotocatalítico eficaz, é possível remover o TCS, sem a formação de compostos tóxicos. Estudos apontam que a fotocatalise pode ser aplicada de maneira eficiente para a remoção de TCS em água através de sua oxidação por radical $\bullet\text{OH}$ e ainda reduzindo a produção de intermediários dioxina (SON *et al.*, 2009; SON *et al.*, 2007; MILLS e HUNTE, 1997; LATCH *et al.*, 2003).

Xin *et al.* (2016), estudando a degradação de TCS por meio de descarga de barreira dielétrica de plasma com fibras de carbono ativado, encontraram três mecanismos de degradação para o TCS (Figura 5). A via (a), os radicais hidroxilas agem sobre a ligação éter do TCS, resultando na formação de fenóis, intermediários II, IV, V e VII. A via (b), os radicais hidroxilas atacam a posição para do anel de fenol do TCS, formando os intermediários X e XI, isto porque, radicais hidroxilas tem forte caráter eletrofílico e preferencialmente atacam os átomos de carbono com a maior densidade de eletrônica. Em seguida, os radicais hidroxilas atacam os intermediários X e XI para formar os intermediários II, VIII e IX. A via (c) é a reação direta de cloração e hidroxilação do TCS formando um intermediário III e posteriormente a quebra das ligações formando os intermediários VI e VIII. E na última etapa ocorre a reação de abertura do anel dos intermediários IV, V, VI, VII, VIII e IX para formar ácido carboxílico que se decompõe em CO_2 , H_2O e Cl^- .

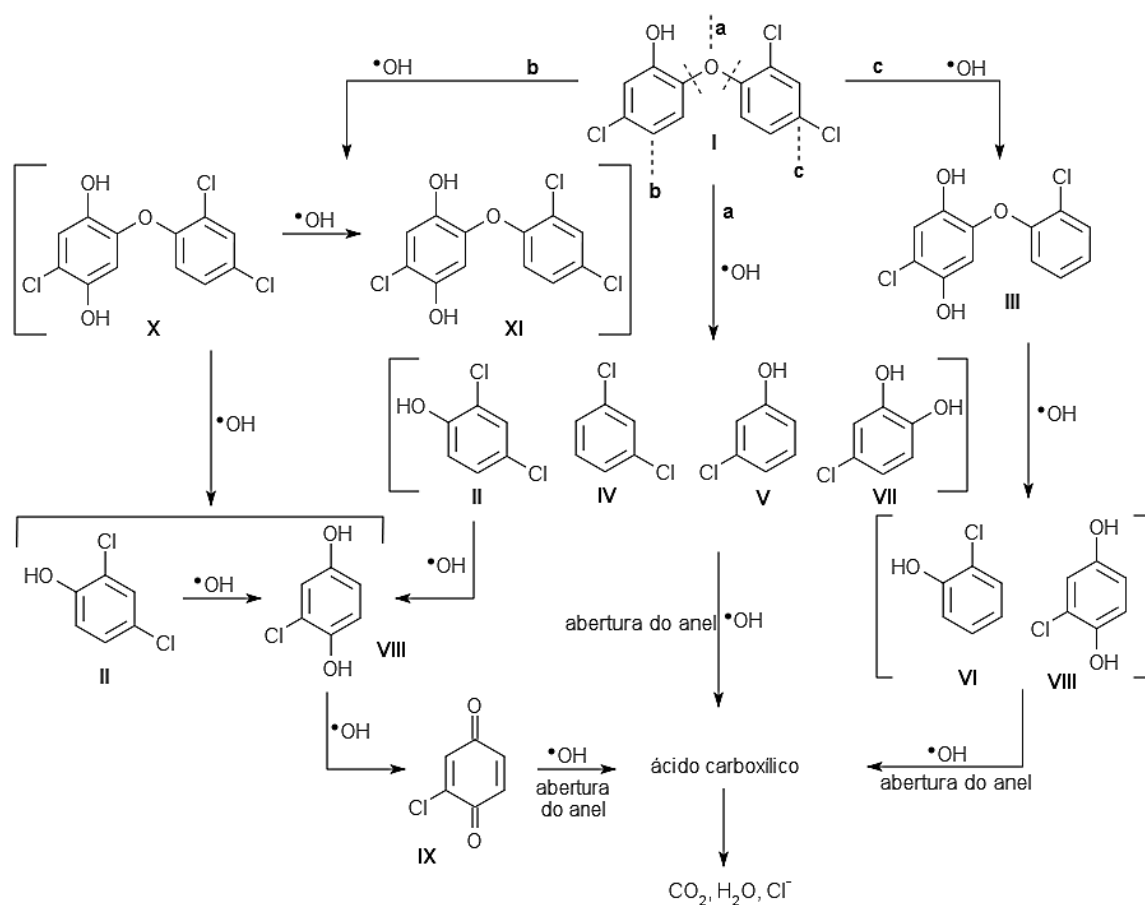


Figura 5 - Mecanismo proposto para degradação do TCS
Fonte: adaptado de XIN *et al.*, 2016

Murgolo *et al.* (2015) utilizaram um fotocatalisador baseado em nanotubos de dióxido de titânio suportado em nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs), sob irradiação de luz UV e solar, para a degradação de uma mistura de 22 poluentes orgânicos, incluindo o TCS. Os resultados mostraram que o TiO_2 nanodimensionada suportado em SWCNTs é muito mais eficaz do que o TiO_2 P25 convencional para degradação dos compostos orgânicos. A degradação do TCS apresentou rendimentos de 87% e 96% utilizando o TiO_2 P25 e o TiO_2 nanodimensionada suportado em SWCNTs, respectivamente.

Niu *et al.* (2015) aplicaram como fotocatalisador ouro revestido com nanofios de óxido de cobre (I) na fotocátalise de TCS. O resultado obtido foi de 96,5% de degradação do contaminante.

Han *et al.* (2014) empregaram titânia zircônia ($\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$) como fotocatalisador para degradação fotocatalítica do TCS e também foi utilizado o TiO_2 P25 para medida de referência. Na degradação fotocatalítica utilizando TiO_2 P25 com a irradiação UV, a concentração de TCS reduziu em 63,4% após 60 minutos e 87,02% quando utilizado a $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$.

Martíneza *et al.* (2014) utilizaram filmes de TiO_2 em pedras vulcânicas meso porosa como fotocatalisador para a degradação de TCS, combinado com irradiação de luz solar. Foi alcançada uma degradação de 33,7% de TCS. Em outro teste, foi adicionado persulfato de sódio que aumentou a eficiência da degradação para 59%. A eficiência máxima alcançada foi de 74%.

Fernández *et al.* (2014) empregaram TiO_2 P25 como fotocatalisador para a degradação de 33 contaminantes orgânicos, incluindo o TCS. Quase todos os compostos foram eliminados por fotocátalise. O TCS apresentou uma degradação de 75% depois de 8 horas de reação.

Miranda-García *et al.* (2014) aplicaram TiO_2 P25 imobilizado em esfera de vidro como fotocatalisador para a degradação de 15 contaminantes emergentes, incluindo o TCS. A fotodegradação do mesmo apresentou uma redução de 55% em relação à concentração inicial.

Stamatis *et al.* (2014), com o objetivo de estudar a fotocátalise do TCS utilizaram como fotocatalisador o TiO_2 , investigaram os efeitos da concentração de TiO_2 , concentração de TCS e a intensidade de irradiação na degradação e mineralização de TCS. Os resultados apontaram que o TCS foi degradado em 93% da concentração inicial dentro de 300 minutos de experimento. Essa redução foi

mensurada através da liberação de íons cloreto no processo fotocatalítico em relação à quantidade estequiométrica de cloro esperada. Desta forma, indicando que a oxidação das ligações C-Cl por $\bullet\text{OH}$ é o fator limitante na degradação do TCS.

GAO *et al.* (2014) estudaram os mecanismos e a cinética da transformação do TCS em ambientes aquáticos usando uma abordagem computacional através de modelagem da teoria do orbital molecular de alta precisão. E o resultado mostrou que a cinética dependia da concentração de $\bullet\text{OH}$. Em baixa concentração de $\bullet\text{OH}$, os intermediários do tipo dioxinas foram detectadas. No entanto, quando houver $\bullet\text{OH}$ em quantidade suficiente, todo TCS foi completamente decompostos.

Liu *et al.* (2013) utilizaram uma fotólise direta do TCS com irradiação UV, alcançaram uma degradação de 50% em 30 min. No entanto, os pesquisadores encontraram a formação do intermediário 2,7-DCDD, que é um composto mais tóxico do que o TCS. Ao empregar nanotubos de dióxido de titânio como fotocatalisador combinado com irradiação UV para a degradação, foi alcançado uma degradação de 67,2% de TCS em 30 minutos e sem a formação de intermediários tóxicos.

Ding *et al.* (2013) empregaram dióxido de titânio como fotocatalisador combinado com lâmpadas de radiação ultravioleta com potência de 300 W para investigar a degradação de TCS. Os resultados mostraram uma redução na concentração inicial do TCS no valor de 99%. Os pesquisadores também realizaram ensaios com a utilização da fotólise direta com a radiação UV e a degradação alcançada foi de apenas 33,6% de degradação.

Schlesinger *et al.* (2013) aplicaram o beta óxido de bismuto ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) como fotocatalisador em estudos fotocatalíticos sob irradiação de luz visível para a eliminação de seis poluentes, incluindo o TCS. Os resultados apresentaram uma eficiência de degradação de TCS acima de 95% em 10 minutos de experimento.

Santiago-Morales *et al.* (2013), com a finalidade de avaliar a degradação de um conjunto de poluentes em águas residuais, incluindo o TCS, utilizaram alguns métodos de eliminação. Utilizando a fotólise direta apresentou uma redução média de 63% de TCS. Utilizando a fotocatalise, onde foi empregado como fotocatalisador o cério dopado com dióxido de titânio, melhorou a eficiência da irradiação de luz visível, promovendo a degradação de 99% de TCS nas amostras.

Suarez *et al.* (2007) utilizaram ozônio para eliminação de TCS em efluente a partir das ETEs, alcançando uma redução de 58%.

3.4 Toxicidade do triclosan

Numerosos estudos têm avaliado a toxicidade de TCS em vários organismos, incluindo algas, invertebrados, anfíbios, peixes, aves e mamíferos, devido à sua susceptibilidade para degradação química transformando-se em contaminantes altamente tóxicos, tais como as dioxinas (DAUGHTON e TERNES, 1999; COOGAN *et al.*, 2007; KEVIN *et al.*, 2007; ORVOS, 2002). As dioxinas são comprovadamente interferentes endócrinos e a sua toxicidade aumenta com a proporção do número de cloros substituídos (LATCH *et al.*, 2003; MEZCUA *et al.*, 2004; MCAVOY *et al.*, 2002; SINGER *et al.*, 2002). Ainda, a atividade estrogênica do TCS pode ser explicada pela semelhança estrutural com o alterador endócrino estrogênico.

Alguns estudos em animais demonstraram que o TCS pode interferir na regulação hormonal. Em bactérias, esta substância pode também contribuir para a resistência bacteriana a antibióticos (AGÜERA *et al.*, 2003). Os efeitos adversos em humanos, a partir da toxicidade do TCS, incluem coceira e vermelhidão alérgica em peles sensíveis.

O TCS apresenta uma toxicidade a organismos vivos reconhecida, e seu tratamento via processo fotocatalítico pode formar ainda subprodutos recalcitrantes ou tóxicos a alguns organismos aquáticos (XU *et al.*, 2015).

A sensibilidade de microalgas ao TCS tem sido reconhecida desde 2002, quando Orvos *et al.* (2002) descobriram que as microalgas de água doce são altamente sensíveis ao TCS (concentração mediana efetiva [EC₅₀] de 0,7 mg L⁻¹), enquanto que os crustáceos e os peixes são menos sensíveis (valores de EC₅₀ entre 260 mg L⁻¹ e 390 mg L⁻¹). Essa elevada sensibilidade das microalgas pode estar relacionado ao mecanismo de ação desta substância nesses organismos. Modelos preveem maior acumulação do TCS nas mitocôndrias e cloroplastos, e esta tendência a acumular nos compartimentos produtores de energia da célula poderia ser pelo menos parte da explicação para a elevada sensibilidade desses microorganismos a esse composto (ROBERTS *et al.*, 2014).

3.4.1 Testes ecotoxicológicos

Para o monitoramento da qualidade da água podem ser utilizado os testes ecotoxicológicos que são baseados em bioensaios de pequena escala, empregando componentes celulares, células, órgãos ou pequenos animais (LATIF e LICEK, 2004). Deste modo, os ensaios de toxicidade são incluídos em programas de controle de poluição, sendo uma das análises indispensáveis. O efluente tratado não deverá causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor (CONAMA, 2011).

Um dos testes mais comuns para a avaliação da toxicidade aquática é o teste de inibição do crescimento algal (ISO, 2004). A utilidade das algas como organismos-teste tem por base seu ciclo de vida curto, além das altas taxas de crescimento, da facilidade em manter culturas e da capacidade de crescer em meios sintéticos, fornecendo informações sobre os efeitos nos ecossistemas das substâncias químicas (VIDOTTI e ROLLEMBERG, 2004).

Diferenças nas sensibilidades das microalgas ao TCS vêm sendo relatadas, devido tanto às diferenças no sistema fisiológico de cada espécie, quanto em relação às características de adaptação e/ou das regiões de obtenção de cada cepa (KHATIKARN et al., 2016).

3.4.2 Ensaios de ecotoxicidade

Os ensaios ecotoxicológicos são caracterizados pela exposição de organismos aquáticos a diferentes concentrações de um efluente ou de uma substância química em um determinado período de seu ciclo de vida, conhecendo os efeitos que as substâncias químicas podem causar aos organismos aquáticos (LAMEIRA, 2008).

Para efeito de monitoramento de um corpo hídrico possivelmente contaminado com substâncias tóxicas, os testes mais utilizados são os de avaliação das toxicidades aguda e crônica. Segundo Lombardi (2015), os testes de toxicidade

aguda proporcionam rápidas respostas na estimativa dos efeitos letais de um agente tóxico sobre os organismos aquáticos.

Os testes de toxicidade aguda caracterizam-se pelo curto tempo de exposição a concentrações geralmente elevadas de determinada substância química, avaliando mortalidade, imobilidade ou crescimento. Nos testes de toxicidade crônica, o tempo de exposição envolve períodos mais longos (MONTANHA e PIMPÃO, 2012).

MATERIAIS E MÉTODOS

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais para a fotodegradação de TCS, em amostras sintéticas e de rio, incluindo a preparação do catalisador à base de nióbio. São descritos também os procedimentos utilizados na preparação do catalisador à base de nióbio, monitoramento do sistema experimental, além da descrição das técnicas analíticas utilizadas na caracterização do efluente e de ensaios de toxicidade.

O trabalho foi realizado no Laboratório de Estudos em Química Ambiental (LEQA), em colaboração com o Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), do Departamento de Química e do Laboratório de Ambientes Recifais e Biotecnologia com Microalgas (LARBIM), do Departamento de Sistemática e Ecologia, todos do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba.

4.1 Reagentes e soluções

Neste trabalho, foi utilizado um padrão de TCS, com alto grau de pureza ($\geq 97\%$), da marca Sigma-Aldrich, para a preparação das amostras de trabalho, em diferentes concentrações na faixa de 0,5 a 15 mg L⁻¹.

As amostras sintéticas de TCS foram preparadas através da dissolução do TCS em água deionizada. A solução foi aquecida a 60°C para favorecer a solubilização do triclosan e agitada constantemente durante um período de 20 minutos. Após resfriamento, a solução foi transferida para um balão volumétrico.

Os demais reagentes foram de grau analítico e/ou grau cromatográfico e as soluções preparadas com água ultrapura.

4.2 Catalisadores

4.2.1 Dióxido de titânio

O catalisador dióxido de titânio, TiO_2 P25, Degussa Company utilizado tem área superficial de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, densidade $3,89 \text{ g cm}^3$ a 20°C , pureza de 99,5% e tamanho médio das partículas de 21 nm, sendo a formação estrutural da partícula, predominantemente, do tipo cristalina anatase (EVONIK, 2017).

4.2.2 Niobato

O hexaniobato de potássio lamelar ($\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) foi sintetizado pelo grupo LACOM através da mistura de óxido de nióbio (Nb_2O_5) e carbonato de potássio (K_2CO_3), em proporções estequiométricas em cadinho de porcelana. A mistura foi moída em moinho planetário, antes do tratamento térmico. Para minimizar as perdas do potássio por volatilização foi usado um excesso de 10% em massa de K_2CO_3 . O material foi sintetizado em um forno mufla durante 9 h a 1.100°C . Nos tempos pré-estabelecidos, a reação foi interrompida para macerações, com a finalidade de melhorar a síntese do produto desejado. A taxa de aquecimento usada foi de 10°C/min até atingir a temperatura programada, sendo a mesma taxa usada para resfriamento. O sólido obtido foi lavado com água morna para eliminação de espécies não reagidas e seco em estufa a 60°C (HONÓRIO, 2014).

4.3 Amostras de água de rio

As amostras de água foram coletadas no rio Cuiá, pelo fato de receber os efluentes da Estação de Tratamento de Esgotos de Mangabeira ($7^\circ10'' \text{ S}$ e $34^\circ49'' \text{ W}$), na cidade de João Pessoa, PB.

O rio Cuiá está localizado na Zona Sul de João Pessoa, cortando os bairros do Grotão, Radialistas, Ernesto Geisel, José Américo de Almeida, Valentina de Figueiredo e Mangabeira e desaguando no Oceano Atlântico (Figura 6).

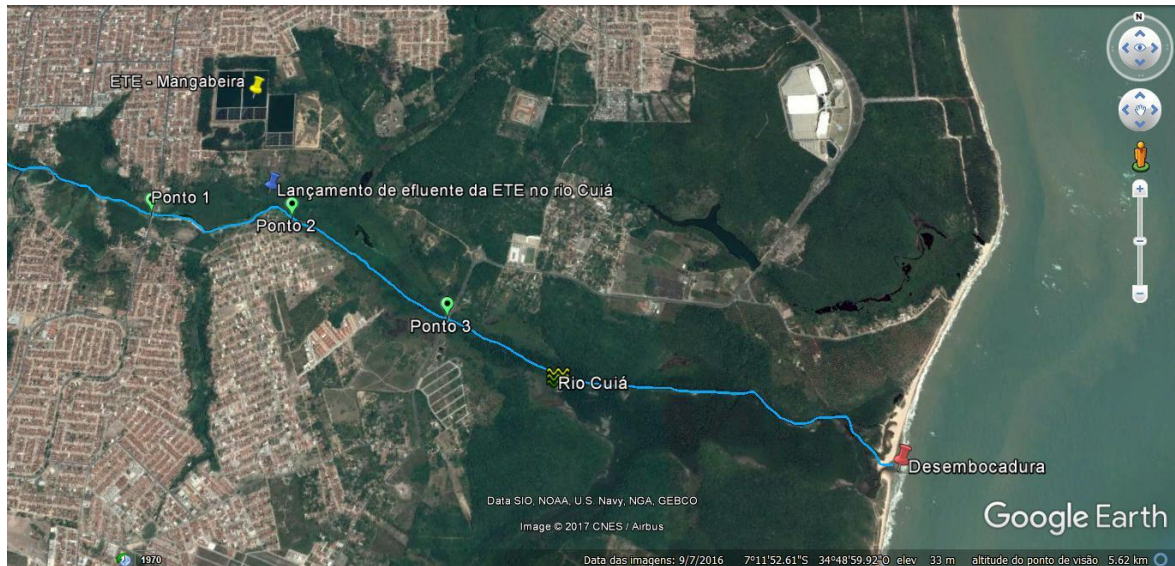


Figura 6 - Vista aérea da ETE-Mangabeira, do ponto de lançamento, dos pontos de coleta e desembocadura do rio Cuiá, João Pessoa, PB.

Fonte: Google Earth, 2017.

As coletas de amostras de água foram feitas de acordo com a necessidade de uso nos experimentos. As localizações das amostras coletadas foram: ponto de coleta 1 - montante da ETE de Mangabeira ($7^{\circ}19''$ S e $34^{\circ}84''$ W), ponto de coleta 2 - zona de mistura na saída da ETE de Mangabeira ($7^{\circ}19''$ S e $34^{\circ}83''$ W) e ponto de coleta 3 - Jusante da ETE de Mangabeira ($7^{\circ}20''$ S e $34^{\circ}82''$ W). As coletas foram realizadas no período de seca.

4.4 Experimentos de fotocatalise

4.4.1 Sistema de reação

O sistema experimental consiste de dois reatores (Figura 7), instalados em caixas de madeira, tipo MDF, com dimensões de 71 cm de comprimento, 195 cm de

altura e 27 cm de largura, equipados com 3 lâmpadas de luz negra (UV-A) e germicida (UV-C) de 20 W de potência nominal cada, que emite radiação na região do ultravioleta no comprimento de onda entre 100 a 280 nm e 315 a 400 nm para as lâmpadas UV-C e UV-A, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 7 – Fotografia dos sistemas de reação: (a) UV-A (b) UV-C
Fonte: Arquivo pessoal do autor

4.5 Ensaios de fotodegradação

4.5.1 Análise de medição

Em todos os testes, foi utilizado um volume de 150 mL das amostras de trabalho e de água do rio, com 50 mg de catalisador, em tanques de 400 mL e mantido sob agitação constante, com o auxílio de agitador magnético, para homogeneização das amostras. Todas as lâmpadas eram acionadas 10 minutos antes de iniciar os experimentos, a fim de estabilizar a fonte de fótons.

Em períodos determinados, foram retiradas alíquotas e levadas para centrifugação a 4.000 rpm, por 20 minutos. Em seguida, as amostras foram filtradas a vácuo com membrana de 0,45 μm e diâmetro de 47 mm, para remoção do catalisador em suspensão. A eficiência da fotodegradação foi estimada pela

determinação da concentração do TCS no início e no final dos experimentos, por espectrofotometria de absorção molecular, uma vez a presença e/ou degradação do TCS foi verificada através da obtenção de espectros na região ultravioleta utilizando o espectrofotômetro UV-Visível Agilent modelo 8453, equipado com uma cubeta de quartzo com um caminho óptico de 10 mm, com um máximo de absorção no comprimento de onda de 280 nm.

Como o sinal do TCS era sobreposto pelo sinal do catalisador, então foi utilizado o Método de Adição de Padrão para minimizar interferências introduzidas pelo efeito matriz. Esse procedimento envolve a adição de uma solução padrão em alíquotas de amostra da mesma quantidade. Cada solução é então diluída num volume fixado, a matriz permanece quase inalterada após cada adição, a única diferença é a concentração do analito. Em seguida, foram feitas as medidas no espectrofotômetro e a concentração de TCS na amostra, após o tratamento, foi calculada por extrapolação da equação da reta (SKOOG, 2009). Os experimentos foram realizados em duplicatas.

Os resultados foram expressos em termos da porcentagem de degradação, conforme a Equação 12:

$$\text{Degradação(\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (12)$$

Onde,

- C_i é a concentração inicial do TCS antes do tratamento;
- C_f é a concentração final do TCS após o tratamento.

4.5.2 Degradação do triclosan por fotólise direta

A fotólise direta foi aplicada para avaliar a eficiência em degradar o TCS. Foram utilizados os reatores fotocatalíticos com as lâmpadas UV-C e UV-A, com 60 W de potência, avaliando o percentual de degradação utilizando a Equação 12, para fins de comparação com a fotocatalise heterogênea e avaliando o desempenho de cada lâmpada.

4.5.3 Degradação do triclosan por fotocatalise heterogênea

Para a fotocatalise heterogênea foi aplicado o mesmo procedimento da fotólise direta, mas utilizando 150 mg de catalisador, quantidade de catalisador conforme encontrados nos trabalhos de Faria (2011) e Trevisani (2013). Também, foi avaliado o percentual de degradação utilizando a Equação 12, comparando com a fotólise direta e avaliando o desempenho de cada lâmpada.

4.5.4 Planejamento experimental

O planejamento experimental determina as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo para obter melhor rendimento (NETO *et al.*, 2010; CALADO e MONTGOMERY, 2003). A aplicação do planejamento fatorial é fundamental para avaliar as variáveis que exibem efeitos significativos na degradação do TCS e que podem ser ajustadas para melhorar a eficiência da fotocatalise heterogênea. Deste modo, a Tabela 1 mostra o planejamento experimental 2^4 , com as variáveis avaliadas.

Tabela 1 – Planejamento experimental 2^4 na fotocatalise heterogênea do TCS.

Variável	Nível inferior (-)	Ponto central (0)	Nível superior (+)
Massa do catalisador (mg)	50	75	100
Tempo (min)	60	120	180
Potência da lâmpada (W)	20	40	60
pH	5	7	9

As variáveis escolhidas foram massa do catalisador (com nível inferior e superior de 50 e 100 mg, respectivamente), tempo de tratamento (com nível inferior e superior de 1 e 3 h, respectivamente), potência das lâmpadas (com nível inferior e superior de 20 e 60 W, respectivamente) e pH (com nível inferior e superior de pH 5 e 9, respectivamente). Para avaliar o erro do experimento, foram realizados três

experimentos no ponto central. As respostas do planejamento foram expressas em porcentagem de diminuição da concentração de TCS.

Os dados foram processados pela versão gratuita do *software* Statistica 7.0.

4.5.5 Estudo cinético

Foram realizados experimentos com diferentes concentrações iniciais de TCS, 5 a 15 mg L⁻¹.

A cinética de degradação fotocatalítica de vários compostos orgânicos é descrita pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Esse modelo é uma forma simplificada de descrever as diversas reações que ocorrem durante a degradação fotocatalítica (ALFANO *et al.*, 2000). O modelo prevê que, para o equilíbrio, o número de sítios adsorventes é fixo, apenas um substrato pode ser ligado em cada sítio superficial e não há interação entre as moléculas adjacentes adsorvidas. A velocidade de adsorção superficial do substrato é maior que a velocidade de qualquer reação química subsequente e as reações que ocorrem nos sítios ativos são reversíveis (OLIVEIRA e SILVEIRA, 2011).

No estudo cinético da degradação do TCS, a constante cinética foi calculada a partir do tempo de meia-vida ($t_{1/2}$). Os valores obtidos das concentrações do TCS durante o tratamento fotocatalítico foram ajustados para uma lei cinética de pseudo-primeira ordem, descrita de acordo com Equação 13:

$$V = k \cdot [TCS] \quad (13)$$

Onde,

- k corresponde à constante cinética de pseudo-primeira ordem.

Como a concentração do TCS decresce com o tempo, é possível calcular k usando a Equação 14:

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k \cdot t \quad (14)$$

Onde,

- C_0 é a concentração inicial do TCS;

- C é a concentração do TCS em um determinado tempo de tratamento.

Um gráfico de $-\ln([TCS]/[TCS]_0)$ versus tempo foi construído e os valores das constantes cinéticas (k) e o tempo de meia-vida foram determinados pela Equação 15:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (15)$$

4.5.6 Estudo de adsorção

Para determinar uma possível adsorção do TCS na superfície do catalisador, as amostras de trabalho foram submetidas aos mesmos procedimentos do item 4.5.3, mas sem irradiação UV. O percentual de adsorção foi calculado utilizando a Equação 16.

$$\text{Adsorção(\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (16)$$

Onde,

- C_i é a concentração inicial do TCS antes do tratamento;
- C_f é a concentração final do TCS após o tratamento.

4.5.7 Teste de toxicidade com as microalgas

A toxicidade do TCS e de seus produtos de degradação, gerados durante a fotocatalise, foi avaliada com ensaios de toxicidade aguda pela observação do crescimento ou do aumento no número de células das microalgas utilizadas como organismos teste.

Os ensaios foram realizados fazendo a exposição dos organismos aquáticos em diferentes concentrações do TCS.

Para a realização desses ensaios, foram selecionadas algumas espécies de microalgas, disponibilizadas pelo Laboratório de Ambientes Recifais e Biotecnologia com Microalgas (LARBIM), que possui um banco com centenas de espécies de

microalgas entre dulcícolas e marinhas. Desse banco, foram selecionadas sete espécies de microalgas dulcícolas para o estudo da toxicidade: *Synechococcus* sp (D26Z), *Kirchneriella lunaris* (D61Z), *Chlorella cf minutíssima* (D97Z), *Synechococcus nidulans* (D112Z), *Scenedesmus acuminatus* (D115WC), *Chlamydomonas* sp (D162WC) e *Pandorina cf morum* (D194WC) (Figura 8). As espécies foram selecionadas em virtude de seus locais de isolamento, todas são oriundas da Região Nordeste e a maioria de mananciais urbanos, o que propicia respostas mais adequadas a ensaios de toxicidade, por estas espécies já estarem adaptadas às condições ambientais e nutricionais adversas que o despejo de contaminantes emergentes propicia na fisiologia celular.

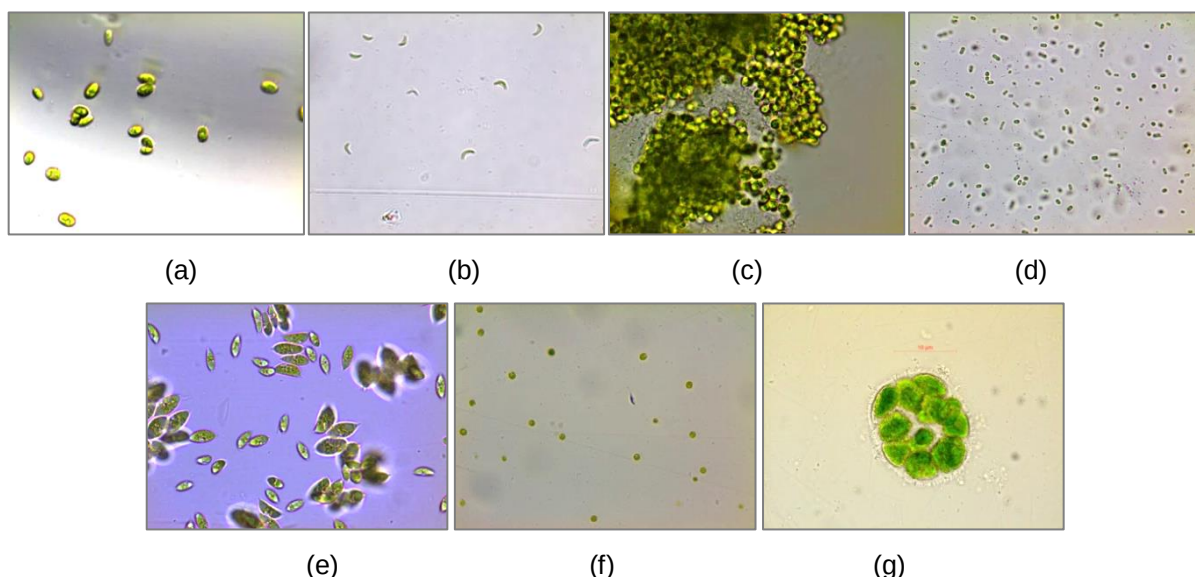


Figura 8 - Espécies de microalgas dulcícolas para o estudo da toxicidade: (a) *Synechococcus* sp (D26Z), (b) *Kirchneriella lunaris* (D61Z), (c) *Chlorella cf minutíssima* (D97Z), (d) *Synechococcus nidulans* (D112Z), (e) *Scenedesmus acuminatus* (D115WC), (f) *Chlamydomonas* sp (D162WC) e (g) *Pandorina cf morum* (D194WC).

Fonte: Arquivo pessoal do autor

Antes dos ensaios, foi elaborado um concentrado celular das espécies, utilizando uma pequena alíquota contendo células de cada microalga, retiradas do banco, cultivadas em balões de 250 mL contendo meio de cultura, a 25 °C sob iluminação com fotoperíodo de 12 h claro/escuro, como forma de garantir o crescimento das microalgas para sua posterior utilização nos testes (LOURENÇO, 2006).

Para a determinação da concentração crítica de TCS, cada espécie foi submetida a um ensaio na ausência do TCS, chamado de controle, onde foram utilizados tubos de ensaio esterilizados, com a adição de 20.000 células da espécie de microalgas do concentrado celular e meio de cultura, fechados com batoque de algodão.

Para verificar o efeito tóxico do TCS, o experimento foi repetido, nas mesmas condições do controle, mas sob a adição de diferentes concentrações de TCS, variando de 0,12 a 5,0 mg L⁻¹.

Para o acompanhamento do crescimento/decaimento das células de microalgas, foi utilizado um fluorômetro modelo 10-AU da marca Turner Designs, utilizado para medir a fluorescência da clorofila das microalgas.

A inibição do crescimento, devido à presença do biocida, foi comparada ao crescimento das espécies do teste controle e os resultados expressos conforme a Equação 17. O mesmo critério foi adotado às amostras de trabalho após o procedimento de fotocatalise, a fim de verificar possível efeito toxico causado pelos compostos gerados na fotodegradação.

$$\text{Inibição(\%)} = \frac{\mu_c - \mu_a}{\mu_c} \times 100 \quad (17)$$

Onde,

- μ_c é a fluorescência do controle;
- μ_a é a fluorescência das amostras contendo TCS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise de medição

Na Figura 9 estão apresentados os espectros na região UV no comprimento de onda de 280 nm do TCS em diferentes concentrações.

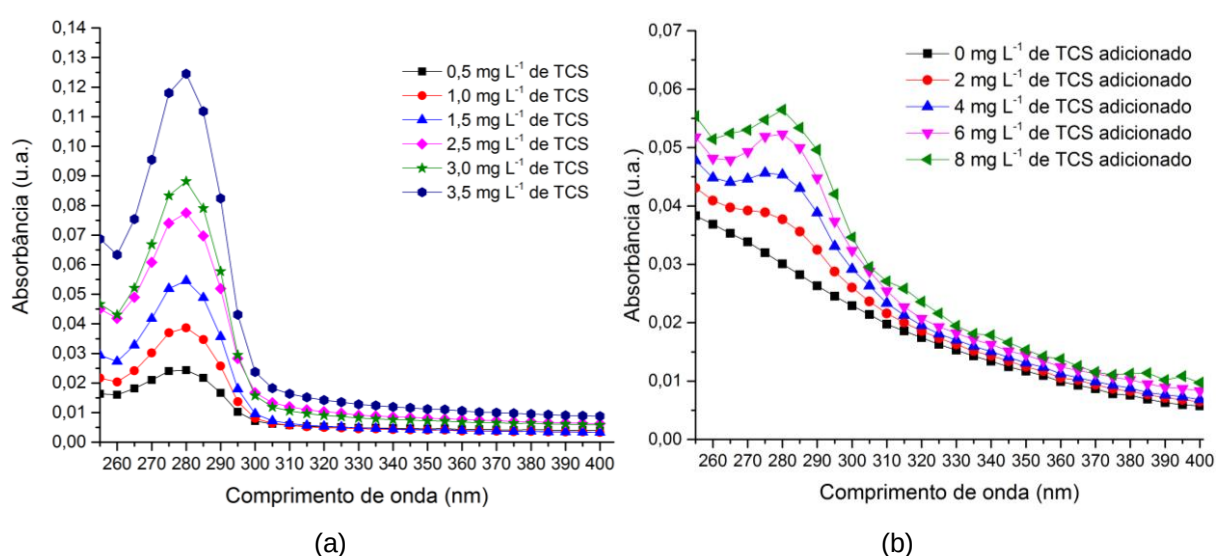


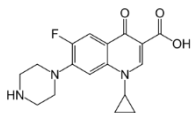
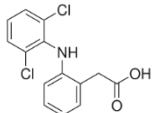
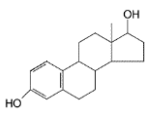
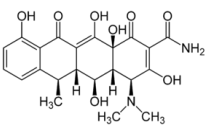
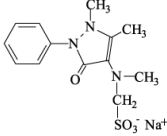
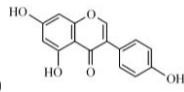
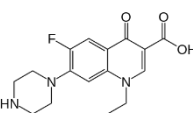
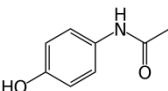
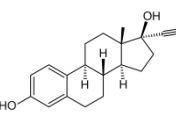
Figura 9 – (a) Espectros de absorvância na região UV de amostras sintética de TCS e (b) Espectros de absorvância na região UV de amostras de água do rio Cuiá.

Na Figura 9 (a) observa-se que o pico de absorção molecular da solução sintética de TCS ocorre em 280 nm e que quanto maior a concentração maior é o valor da absorvância, seguindo a lei de Beer.

Na Figura 9 (b) foi aplicado o método de adição-padrão que consistiu na adição de quantidades crescentes da solução de padrão de TCS as amostras de água do rio Cuiá, para minimizar a interferência do efeito matriz. Foi feita uma curva analítica no espectrofotômetro e com a equação da reta, usando a técnica de extrapolação, foi possível encontrar o valor da concentração após o tratamento. Como foi realizada a medida da absorvância pelo método espectrofotométrico no comprimento de onda de 280 nm, as amostras de água do rio Cuiá podem conter substâncias relativamente complexas como antibióticos, fármacos e hormônios, como também o TCS, então neste comprimento de onda a absorvância é

caracterizada pelos os compostos aromáticos substituídos por um ou mais grupos que contêm elétrons não ligantes como $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{NHCOCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)$, $-\text{CN}$, $-\text{CO}_2^-$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{O}^-$, $-\text{CH}_3$, ou ainda, com maior número de anéis aromáticos ligados entre si (ROSSI *et al.*, 2017; NAGEL-HASSEMER *et al.*, 2012; MENDONÇA *et al.*, 2009; SILVERSTEIN *et al.*, 1991; DYER, 1969), como é o caso de algumas substâncias citadas no Quadro 2. E outros alteradores endócrinos como a cafeína, que pode ser um indicador de poluição, pois quando encontrado é muito provável encontrar outros compostos, como antibióticos, fármacos e hormônios (ARIAS, 2013).

Quadro 2 - Antibióticos, fármacos e hormônios que podem ser encontrados em águas superficiais.

Antibiótico	Fármaco	Hormônio
Ciprofloxacina 	Diclofenaco 	Estrógeno 
Doxiciclina 	Dipirona 	Fitoestrógeno 
Norfloxacin 	Paracetamol 	Etinilestradiol 

5.2 Degradação do triclosan por fotólise direta

Os resultados dos ensaios com amostra sintética de TCS com concentração de 10 mg L^{-1} , após ter sido submetida à fotólise direta (Figura 10), com os dois tipos de lâmpadas, UV-A e UV-C, mostram que a degradação de TCS foi de apenas 17,8% e 25,6%, utilizando as lâmpadas UV-A e UV-C, respectivamente, após 360 minutos.

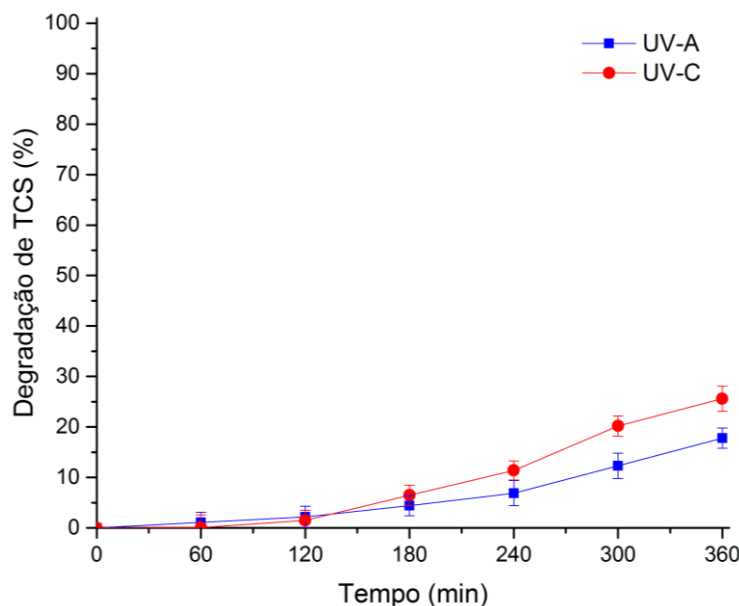


Figura 10 - Resultados da fotólise direta da solução sintética de TCS a 10 mg L^{-1} submetida à irradiação por lâmpadas UV-A e UV-C durante 360 minutos.

Estes percentuais de degradação podem ser considerados relativamente baixos e semelhantes ao encontrados por Stamatis *et al.* (2014). Os pesquisadores estudaram o processo fotocatalítico para a degradação de TCS, avaliando o efeito da irradiação da luz solar simulada com lâmpadas de xenônio de 2,2 kW, que resultou em, aproximadamente, 15% de degradação de TCS para um período de 300 minutos de experimento.

Santiago-Morales *et al.* (2013), com a finalidade de avaliar a degradação de um conjunto de poluentes em águas residuais, incluindo o TCS, utilizaram alguns métodos, dentre eles a fotólise direta, utilizando lâmpadas de xenônio e de vapor de mercúrio de forma simultânea que apresentou uma redução média de 63% de TCS. Estudos feitos por Mezcua *et al.* (2004) para a fotodegradação do TCS em amostras sintéticas e naturais, mostraram que após serem irradiadas com luz solar, a degradação em ambas as amostras foi de 25%, após 420 minutos.

Comparando os resultados de degradação entre as lâmpadas utilizadas, a lâmpada UV-C favorece a fotólise direta dos compostos orgânicos, devido a sua maior energia de emissão, enquanto que, a lâmpada de luz UV-A apresenta baixa absorção (ALBERICI, 1996).

Pelo exposto acima, conclui-se que somente a utilização da fotólise direta para a degradação e mineralização do TCS, não é eficiente, sendo necessário algum método que seja capaz de fornecer energia suficiente para quebrar as

ligações da molécula, como por exemplo, a associação com fotocalisadores. Também, segundo Mezcua *et al.* (2004), a fotólise pode gerar subprodutos de elevada toxicidade.

5.3 Degradação do triclosan por fotocatalise heterogênea

Após a tentativa de degradar o TCS utilizando a fotólise direta não apresentar rendimentos satisfatórios, foi aplicada a fotocatalise heterogênea. Para tanto, foi necessário utilizar um catalisador na forma sólida para geração de radicais $\bullet\text{OH}$.

Devido ao baixo custo e por ser um catalisador comercial, o TiO_2 P25 foi utilizado para os testes iniciais, também por possuir energia de *band gap* de 3,23 eV, energia muito próxima ao do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ que é de 3,41 eV, apresentado no Apêndice A. Na Figura 11, está apresentada a variação da concentração de TCS em função do tempo, durante o processo de fotocatalise quando foi utilizando o reator com a lâmpada UV-A e, posteriormente, o reator com a lâmpada UV-C. Os resultados indicam uma redução significativa e foram obtidos rendimentos de degradação superiores quando comparado ao processo de fotólise direta, pois, após 360 minutos, o rendimento de degradação alcançado foi de 97,7% e 90,8% para as lâmpadas UV-A e UV-C, respectivamente.

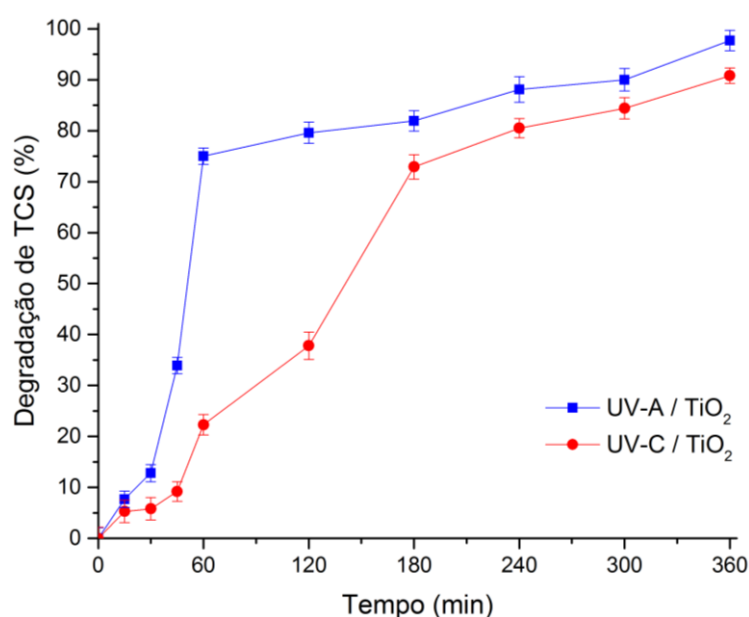


Figura 11 - Resultados da fotocatalise da solução sintética de TCS a 10 mg L^{-1} submetida à irradiação por lâmpadas UV-A e UV-C com potência de 60 W e com 150 mg de TiO_2 durante 360 minutos.

A degradação fotocatalítica utilizando as lâmpadas UV-A apresentou melhor resultado, porque com 60 minutos já foi possível observar a diminuição da concentração de TCS de 10 mg L^{-1} para aproximadamente 3 mg L^{-1} . Com as lâmpadas UV-C foram necessários 180 minutos para alcançar valores semelhantes. Esse fato ocorreu, provavelmente, devido ao valor associado da energia de *band gap* do TiO_2 P25 de 3,23 eV que corresponde à energia do comprimento de onda de 385 nm, emitido pela radiação UV-A (BERNARDES *et al.*, 2011). Portanto, a incidência desta faixa de radiação sobre o TiO_2 P25 levará ao processo de fotodegradação do TCS, devido à geração de radicais $\bullet\text{OH}$, os quais degradam o contaminante TCS. Alberici (1996) relata que a lâmpada UV-C favorece a fotólise direta dos compostos orgânicos, mas a lâmpada UV-A favorece a excitação do TiO_2 P25, pois emitem fótons com um comprimento de onda adequado.

Devido ao melhor resultado de degradação, os experimentos subsequentes foram realizados com a fotocatalise heterogênea utilizando somente a lâmpada UV-A.

5.4 Planejamento experimental

Para avaliar as melhores condições de fotocatalise do TCS, foi feito um planejamento experimental 2^4 , utilizando o TiO_2 P25 como fotocatalisador e submetido a irradiação com a lâmpada UV-A. Na Tabela 2 está apresentada a matriz do planejamento experimental com as respostas. Os resultados indicam que houve maior rendimento de degradação de TCS no experimento 15 de 98,7%, seguidos dos experimentos 11 e 7 com 96,0% e 94,0% de degradação, respectivamente. A partir dos pontos centrais M_1 , M_2 e M_3 foi possível calcular o erro padrão do experimento que foi de $\pm 0,31\%$.

Tabela 2 – Resultados do planejamento experimental 2⁴ para a fotocatalise do TCS utilizando o TiO₂ P25 como fotocatalisador e submetido a irradiação com a lâmpada UV-A.

Experimento	Massa do catalisador (mg)	Tempo (min)	Potência da lâmpada (W)	pH	Degradação (%)
1	50	60	20	5	20,3
2	50	60	20	9	15,8
3	50	60	60	5	89,4
4	50	60	60	9	62,8
5	50	180	20	5	87,5
6	50	180	20	9	30,9
7	50	180	60	5	94,0
8	50	180	60	9	62,7
9	100	60	20	5	66,1
10	100	60	20	9	20,6
11	100	60	60	5	96,0
12	100	60	60	9	59,3
13	100	180	20	5	86,8
14	100	180	20	9	54,6
15	100	180	60	5	98,7
16	100	180	60	9	56,6
M ₁	75	120	40	7	87,9
M ₂	75	120	40	7	87,3
M ₃	75	120	40	7	87,6

Os efeitos das variáveis independentes e suas interações podem ser vistos no gráfico de Pareto, Figura 12, onde se observa que as variáveis independentes pH, potência da lâmpada e tempo de irradiação apresentam efeito significativo sobre a degradação de TCS, em um nível de 95% de confiança.

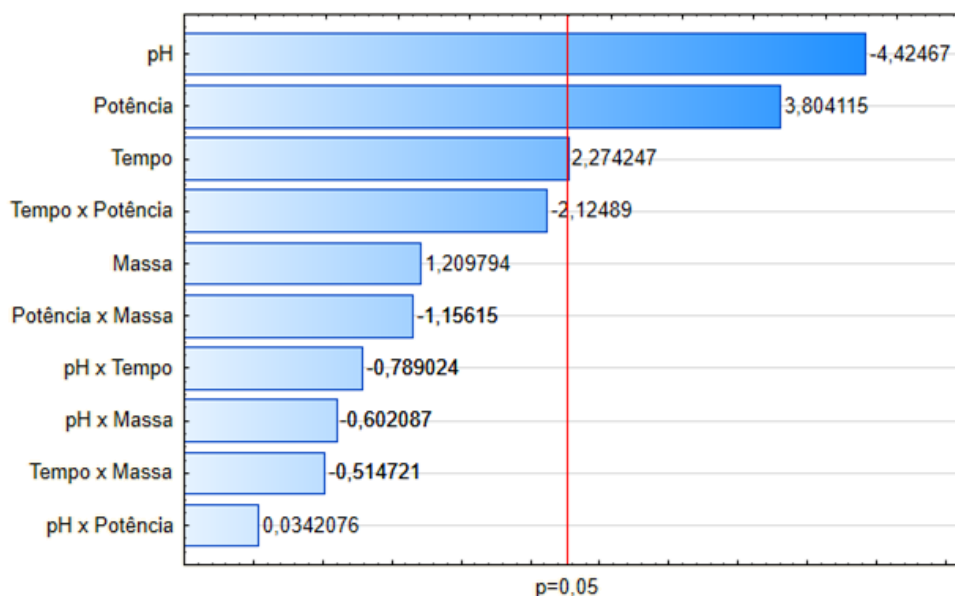


Figura 12 - Gráfico de Pareto do planejamento experimental 2^4 para a fotocatalise do TCS utilizando o TiO_2 P25 como fotocatalisador e submetido a irradiação com a lâmpada UV-A.

A Figura 12, mostra que o pH apresentou efeito significativo negativo, ou seja, a degradação do TCS é favorecida quando o tratamento é realizado em pH 5. Como o TiO_2 apresenta pH de carga zero de 6,8, está sujeito a modificações das suas propriedades superficiais, uma vez que é carregado positivamente em meio ácido e negativamente em meio alcalino (HOFFMANN *et al.*, 1995). Em meio ácido, o radical hidroxila pode ser formado pela reação entre a lacuna positiva do catalisador e a molécula de água adsorvida, desta forma, aumentando o rendimento de degradação do TCS. De acordo com Nogueira e Jardim (1998), em meio ácido, o elétron da banda de condução do O_2 pode ser transformado em ânion superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), conduzindo à formação adicional de $\bullet\text{OH}$, favorecendo a mineralização do TCS. Constantini *et al.* (2015), pesquisando sobre a fotocatalise do TCS, também utilizando TiO_2 como fotocatalisador, encontraram baixo percentual de degradação em pH alcalino, e atribuíram às repulsões eletrostáticas entre a superfície carregada negativamente do TiO_2 e TCS. Son *et al.* (2009) estudaram o mecanismo de degradação do TCS e também observaram maior taxa de degradação em pH ácido. Outros pesquisadores como Clausen e Takashima (2007), realizando estudos da fotodegradação do azo corante *direct red* 23, alcançaram melhores rendimentos de degradação em pH=5, ou seja, também meio ácido.

Também, com base nos dados do gráfico de Pareto, a potência da lâmpada apresentou efeito positivo significativo, favorecendo a degradação do TCS quando o

tratamento é realizado com as três lâmpadas ligadas, ou seja, totalizando potência de 60 W. O acréscimo de intensidade luminosa ocasionou um aumento na eficiência fotocatalítica, pois desta maneira, aumentou-se a intensidade de fótons que incidiram sobre o catalisador, aumentando assim o número de partículas do catalisador ativadas, produzindo mais radicais hidroxilas. Na pesquisa de Polo *et al.* (2012) sobre a degradação fotocatalítica de corante têxtil, os pesquisadores obtiveram um acréscimo de 61,2% para 73,6% ao aumentar a potência da lâmpada de 80 W para 250 W, respectivamente. No trabalho de Lattuada *et al.* (2009) sobre a fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como fotocatalisador, aplicada ao tratamento do azul de metileno, alcançaram um melhoramento do rendimento de degradação de 64% para 80% ao aumentar a potência da lâmpada de 125 W para 250 W, respectivamente.

O tempo de irradiação também apresentou efeito positivo significativo, favorecendo a degradação do TCS. Santana *et al.* (2010) avaliaram a atividade fotocatalítica de Nb_2O_5 para degradar uma solução sintética caramelizada (açúcar aquecido e diluído em água deionizada), estendendo o tempo de irradiação, de 24 para 168 horas, melhorando a degradação de 36,0% a 75,5%. Os pesquisadores Rocha *et al.* (2007) após avaliar a fotocatalise heterogênea no tratamento de borra de petróleo, utilizando TiO_2 como fotocatalisador, observaram uma melhora de 70,1% a 85,7%, aumentando o tempo de irradiação de 96 para 144 horas.

Ainda observando os dados do gráfico de Pareto, nota-se que a variável independente massa do catalisador e as interações de dois fatores das quatro variáveis não apresentaram efeito significativo em um nível de 95% de confiança. Um dos motivos pode ser devido à escolha dos níveis inferior e superior do planejamento não ter sido representativa ou porque, realmente, não exercem influência na degradação do TCS. Sobre a variável independente massa do catalisador, os pesquisadores Constantini *et al.* (2015) encontraram resultados crescentes na degradação do TCS com o aumento da quantidade do fotocatalisador, este comportamento é uma consequência do aumento do número de sítios ativos disponíveis nas interações entre partículas de TiO_2 com processos de radiação incidente na superfície, por outro lado, em quantidades mais elevadas de fotocatalisador pode ocorrer um efeito negativo sobre a degradação devido à dispersão da radiação eletromagnética.

Para melhor visualização das interações entre as variáveis estudadas, foram construídas curvas de superfícies de resposta a partir do modelo estatístico proposto em função da eficiência de degradação, conforme apresentado nas Figuras 13 e 14.

Na Figura 13 (a) está mostrando que os melhores resultados de degradação do TCS foram em $\text{pH} < 7$ e tempos elevados. Já na Figura 13 (b), os maiores rendimentos de degradação do TCS foram em $\text{pH} < 7$ e utilizando maior potência de lâmpada. E na Figura 13 (c) mostra que o melhor resultado de degradação do TCS nas condições com tempo elevado de irradiação, 180 minutos, e maior potência de lâmpada, 60 W.

Com base nestes resultados pode-se inferir que, a fotocatalise do TCS é favorecida nas condições de meio ácido ($\text{pH} 5$), sob elevada potência de radiação ultravioleta (60 W) e tempo de reação mais longo (180 minutos).

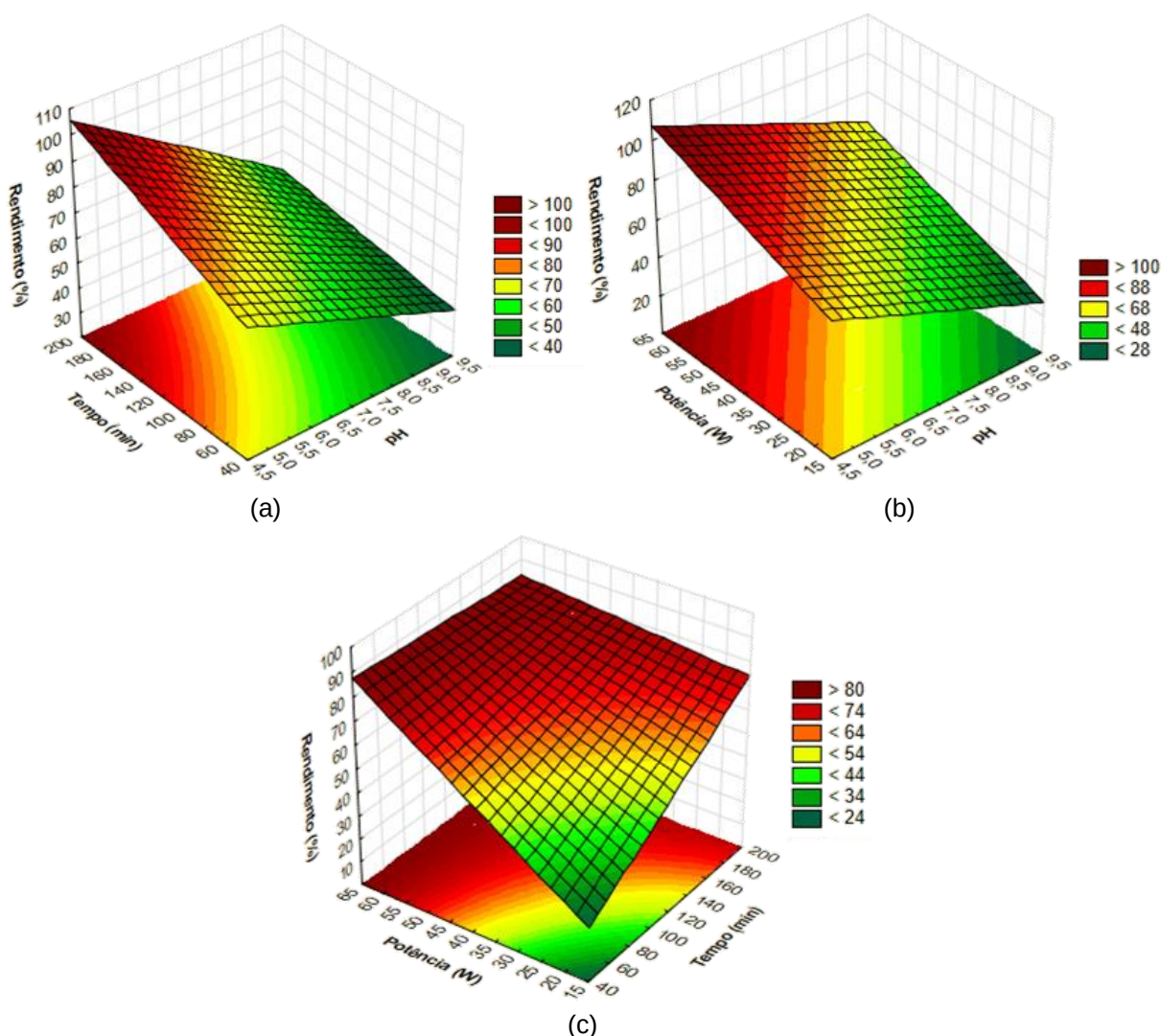


Figura 13 - Superfície de resposta do planejamento experimental das variáveis pH, potência das lâmpadas e tempo: (a) pH e tempo, (b) pH e potência das lâmpadas e (c) tempo e potências das lâmpadas.

Na Figura 14 (a), (b) e (c) é possível observar que existe um ligeiro aumento da degradação do TCS quando é utilizada uma maior massa do catalisador. No gráfico de Pareto (Figura 12), observou-se que a variável independente massa do catalisador não apresentou efeito significativo sobre a degradação do TCS. Diante destes dados, optou-se por trabalhar com 50 mg do catalisador, diminuindo o consumo de catalisador.

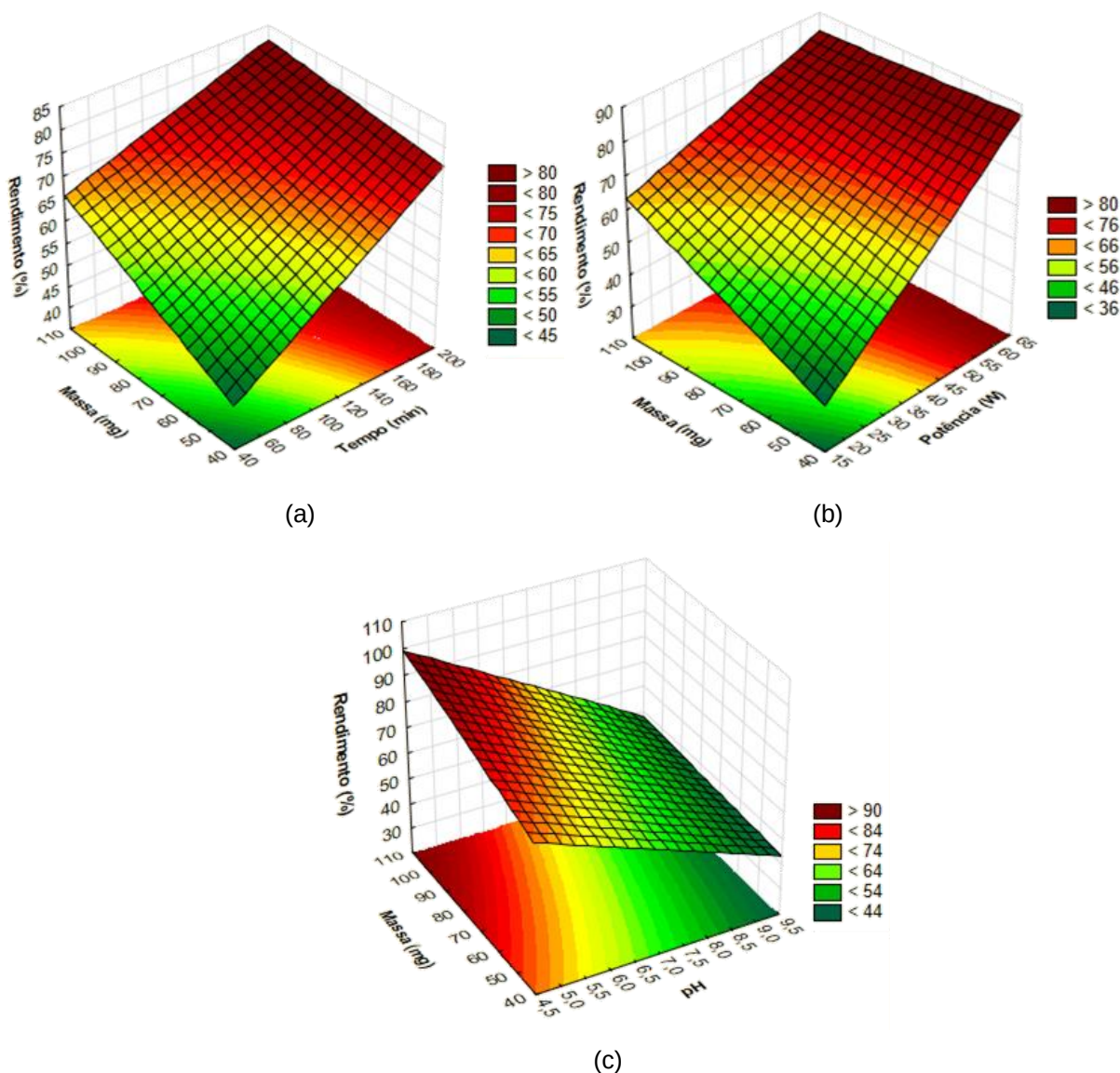


Figura 14 - Superfície de resposta do planejamento experimental das variáveis pH, potência das lâmpadas e tempo de tratamento em relação a massa do catalisador (a) massa do catalisador e tempo, (b) massa do catalisador e potência das lâmpadas e (c) massa do catalisador e pH.

Assim, os ensaios subsequentes foram realizados utilizando-se as condições experimentais definidas a partir da interpretação dos resultados do planejamento

experimental: 50 mg de massa de catalisador, 60 W de potência das lâmpadas e pHb5.

5.5 Estudo cinético

Foram realizados ensaios em diferentes faixas de concentração de amostra sintética de TCS. Na Figura 15, pode ser vista a diminuição da concentração de TCS em função do tempo, independentemente da quantificação do analito, observando-se que a máxima degradação de TCS ocorreu após 360 minutos. Em 60 minutos, há uma rápida diminuição da concentração inicial de cerca de 50% para a concentração inicial de 5 mg L⁻¹ e cerca de 66% para as concentrações iniciais de 10 e 15 mg L⁻¹.

O processo de fotocatalise nas condições ótimas apresentou degradação de 99,3% para 5 mg L⁻¹, 97,7% para 10 mg L⁻¹ e 96,8% para 15 mg L⁻¹ de TCS, após 360 minutos. Esses resultados indicam que a fotocatalise possui elevada eficiência na degradação do TCS.

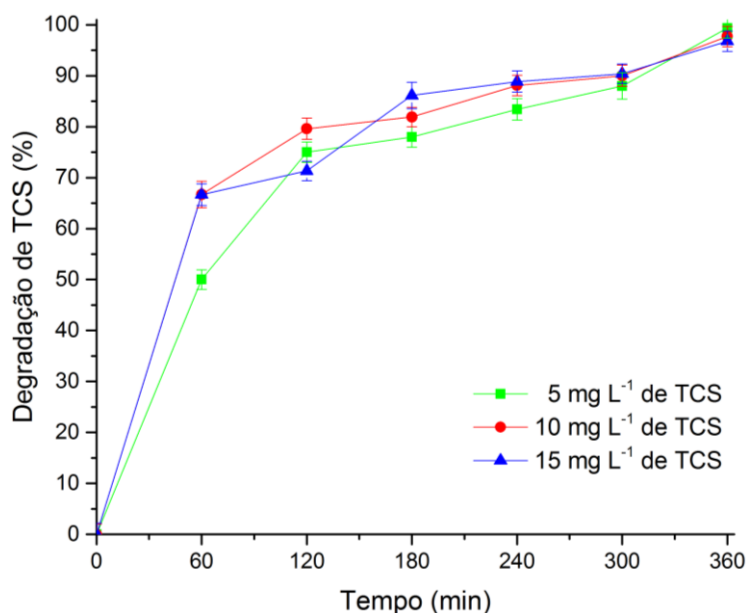


Figura 15 - Resultados da fotocatalise de TCS em amostra sintética, em diferentes concentrações, submetidas à irradiação por lâmpada UV-A com potência de 60 W e com 50 mg de TiO₂ P25 durante 360 minutos.

Trata-se de resultados promissores se comparados com outros trabalhos que utilizaram o TiO₂ como fotocatalisador para a degradação do TCS. Fernández *et al.*

(2014) com o objetivo de degradar 33 contaminantes orgânicos, incluindo o TCS, obtiveram uma degradação de 75% depois de 8 horas de irradiação com potência de 56 W e 2 g de TiO_2 em um reator de 4 litros. Já os pesquisadores Ding *et al.* (2013) alcançaram resultados de redução de TCS na ordem de 99% após 10 minutos de irradiação com potência de 300 W, $1,5 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , pH 6,7 em 250 mL de amostra. Stamatis *et al.* (2014), uma degradação de 93% da concentração inicial de TCS para 300 minutos de irradiação com potência de 2.200 W, 550 mg L^{-1} de TiO_2 , pH 6,6 em 250 mL de amostra.

Para avaliar a eficiência fotocatalítica $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, também foi realizado um ensaio com amostras sintéticas de TCS em diferentes faixas de concentração iniciais, utilizando as condições experimentais definidas a partir da interpretação dos resultados do planejamento experimental. Na Figura 16, pode ser visto o gráfico de diminuição da concentração de TCS em função do tempo, sendo observada a máxima degradação de TCS após 360 minutos. Para uma degradação de 50% da concentração inicial do TCS, foi necessário um tempo de aproximadamente 120 minutos para a concentração inicial de 5 mg L^{-1} e 180 minutos para as concentrações iniciais de 10 e 15 mg L^{-1} .

A Figura 16 ainda mostra que o processo de fotocatalise nas condições ótimas apresentou degradação de 80,5% para 5 mg L^{-1} , 87,9% para 10 mg L^{-1} e 89,8% para 15 mg L^{-1} , após 360 minutos. Esse resultado indica que o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ é eficiente na fotodegradação do TCS.

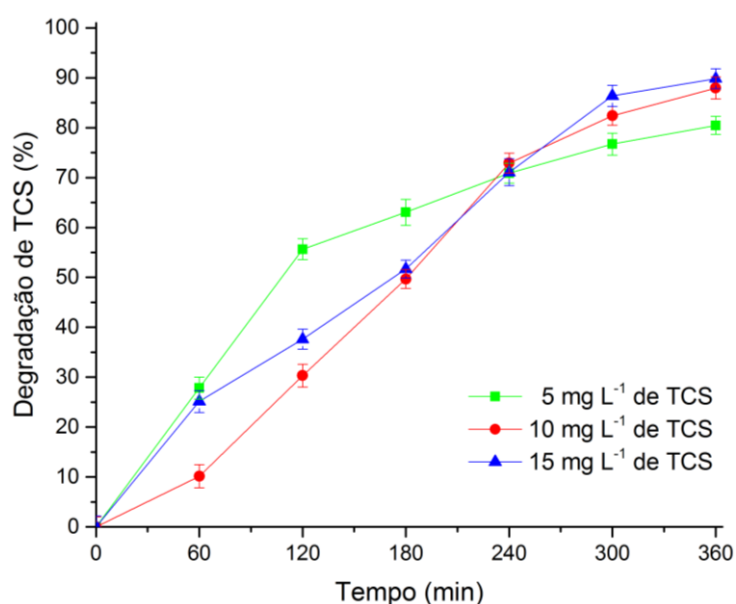


Figura 16 - Resultados da fotocatalise de TCS em amostra sintética, em diferentes concentrações, submetidas à irradiação por lâmpada UV-A com potência de 60 W e com 50 mg de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ durante 360 minutos.

Quando comparado com os resultados da fotocatalise utilizando TiO_2 , o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ apresentou um percentual médio menor de 11,9% de degradação. Segundo Shiguihara (2010), este fato ocorre devido a uma maior recombinação elétron/buracos que diminui a eficiência da atividade fotocatalítica. Vale ressaltar que esta recombinação dificulta a formação de radicais $\bullet\text{OH}$, através da interação da água adsorvida na superfície do catalisador.

Após o tratamento com amostras sintéticas de TCS, foi realizado um estudo com amostras de água do rio Cuiá. Essas amostras foram tratadas utilizando as condições ótimas do planejamento experimental: 50 mg de massa de catalisador, 60 W de potência das lâmpadas e $\text{pH}=5$.

A Figura 17 apresenta a redução da concentração das substâncias, que apresentam absorbância no comprimento de onda de 280 nm, após a aplicação do processo de fotocatalise nas amostras do rio utilizando o TiO_2 P25 como fotocatalisador. Nas condições ótimas, os rendimentos de degradação foram de 50% em aproximadamente 45 minutos de tratamento e em 240 minutos, a degradação foi de 93,3%, 90,7% e 92,8% para as amostras do ponto de coleta 1, ponto de coleta 2 e ponto de coleta 3, respectivamente. E apresentando rendimentos de forma constante ao decorrer do processo atingindo valores máximos de 94,6% para a amostra do ponto de coleta 1, 93,0% para a amostra do ponto de coleta 2 e 98,5% para a amostra do ponto de coleta 3, após 360 minutos.

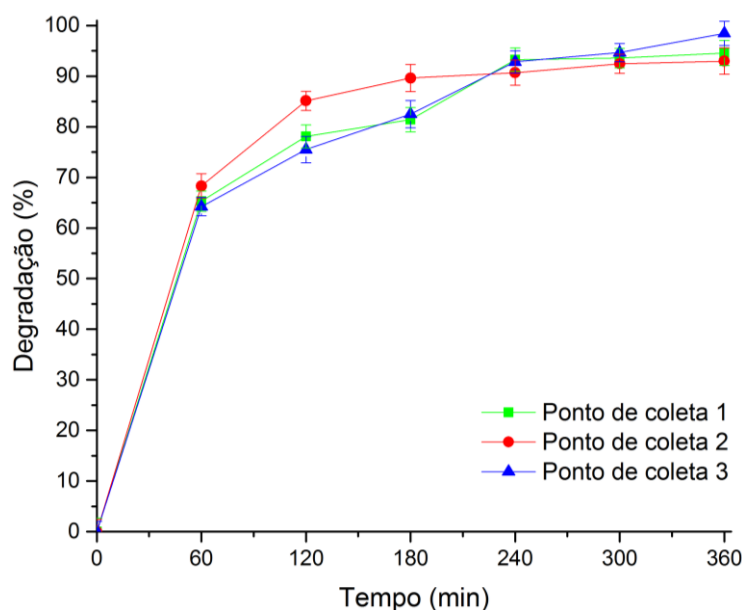


Figura 17 - Resultados da fotocatalise em amostra do rio, em diferentes pontos de coleta, submetidas à irradiação por lâmpada UV-A com potência de 60 W e com 50 mg de TiO_2 P25 durante 360 minutos.

Os resultados da fotocatalise utilizando TiO_2 P25 apresentou elevada eficiência na degradação, apontada pela redução da concentração das substâncias que possuem absorvância com comprimento de onda de 280 nm, indicando que os compostos aromáticos podem ter sido degradados, como também o TCS.

No estudo de MOREIRA (2015) para desenvolver e validar métodos analíticos para identificar e quantificar hormônios em águas superficiais, identificou no rio Cuiá, quatro tipos de estrógeno e seis tipos de fitoestrógeno, que são hormônios interferentes endócrinos de estruturas cíclicas com grupo fenólico e hidroxílico alifático.

A Figura 18 apresenta os resultados da aplicação do processo de fotocatalise na amostra do rio, utilizando o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ como fotocatalisador. Também foram utilizadas as condições ótimas do planejamento experimental. O gráfico da Figura 18 mostra que o processo de fotocatalise nas condições ótimas apresentou um rendimento de degradação, das substâncias que possuem absorvância com comprimento de onda de 280 nm, de 50% em aproximadamente em 90 minutos e em 240 minutos a degradação foi de 73,7%, 69,0% e 66,7% para as amostras dos ponto de coletas 1, 2 e 3, respectivamente. E apresentando rendimentos de forma constante ao decorrer do processo atingindo valores máximos de 80,3% para a amostra do ponto de coleta 1, 71,7% para a amostra do ponto de coleta 2 e 70,8% para a amostra do ponto de coleta 3, após 360 minutos.

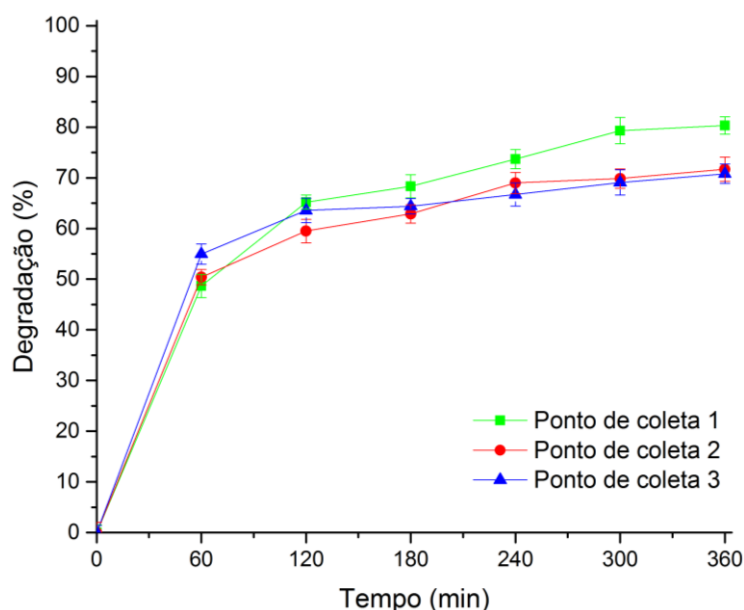


Figura 18 - Resultados da fotocatalise em amostra do rio, em diferentes pontos de coleta, submetidas à irradiação por lâmpada UV-A com potência de 60 W e com 50 mg de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ durante 360 minutos.

Os resultados da fotocatalise utilizando $K_4Nb_6O_{17}$ também apresentou elevada eficiência na degradação, quando comparado ao fotocatalisador comercial, apontada pela redução da concentração das substâncias que possuem absorbância com comprimento de onda de 280 nm, indicando que os compostos aromáticos podem ter sido degradados, como também o TCS.

Quando se comparam os resultados da fotocatalise utilizando os dois catalisadores os rendimentos de degradação do $K_4Nb_6O_{17}$ apresentaram um percentual menor, haja visto que esses resultados foram encontrados quando foi realizado o tratamento com amostras sintéticas. Devido a maior recombinação elétron/buracos, a eficiência da atividade fotocatalítica é reduzida, pois isso dificulta a formação de radicais $\bullet OH$, através da interação da água adsorvida na superfície do catalisador (SHIGUIHARA, 2010).

A relação da degradação de TCS nos pontos de coletas, mostra um percentual maior de degradação no ponto de coleta 1, visto que, neste não há lançamento de efluente da ETE de Mangabeira, ou seja, menor concentração de TCS. Nos pontos de coleta 2 e 3, onde há lançamento de efluente da ETE de Mangabeira, o percentual de degradação foi menor devido a maior concentração de TCS.

A Figura 19 apresenta a cinética da degradação do TCS, utilizando TiO_2 P25 como fotocatalisador, a degradação do TCS corresponde a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, uma vez que os dados se ajustam a uma reta na forma linearizada do modelo (Equação 14) (HO e MACKAY, 2000). Observa-se que a cinética depende da concentração inicial do TCS, na faixa entre 5 e 15 mg L⁻¹, haja visto que as linearizações da Figura 19 mostram uma diferença nas constantes de velocidade a partir dos diferentes coeficientes angulares, onde a degradação para concentrações maiores de TCS apresentou uma curva com maior inclinação e, portanto, ocorre com maior velocidade.

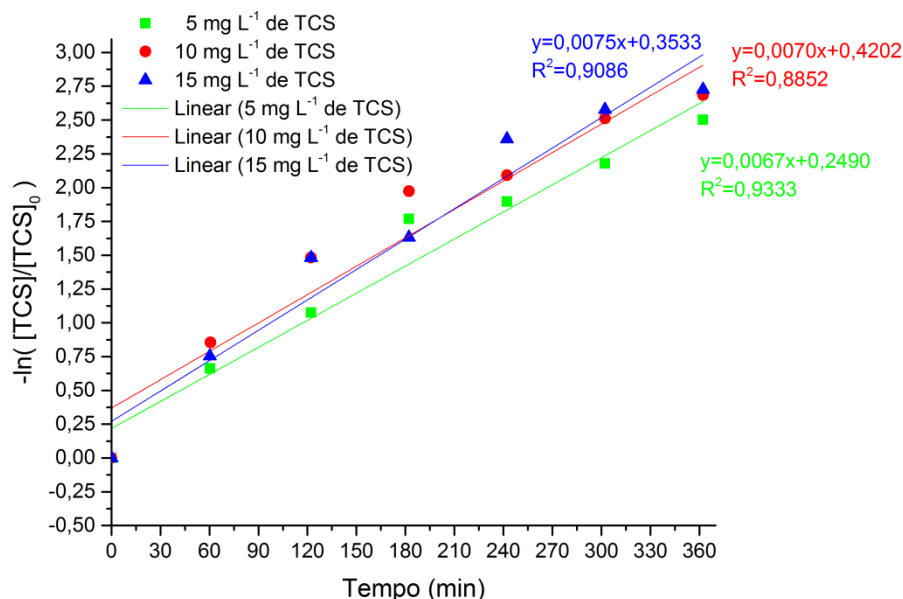


Figura 19 – Resultados da cinética de degradação fotocatalítica de TCS em amostras sintéticas utilizando TiO_2 P25 e submetidas à irradiação por lâmpada UV-A.

A Figura 20 também apresenta a cinética da degradação do TCS, mas desta vez utilizando $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ como fotocatalisador, também indicando um modelo cinético de pseudo-primeira ordem e a velocidade de degradação também é acelerada quanto maior a concentração inicial do TCS.

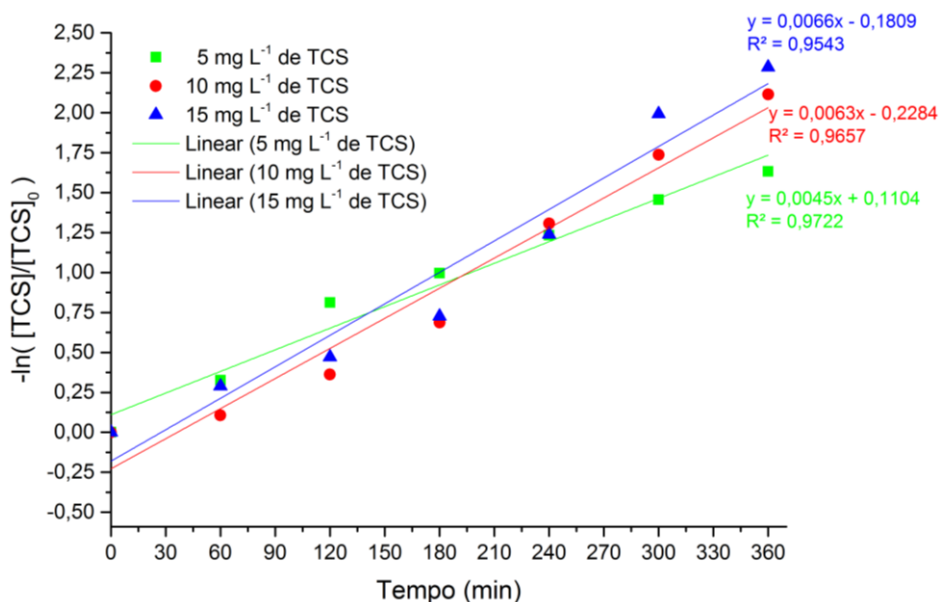


Figura 20 Resultados da cinética de degradação fotocatalítica de TCS em amostras sintéticas utilizando $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e submetidas à irradiação por lâmpada UV-A.

As constantes cinéticas foram geradas pelo ajuste dos dados experimentais ao modelo linearizado (Equação 14) e os resultados são apresentados na Tabela 3, juntamente com o coeficiente de correlação (R^2) e tempo de meia vida (Equação 15).

Tabela 3 - Dados do estudo cinético para a fotocatalise de TCS em amostras sintéticas submetidas à irradiação por lâmpada UV-A.

	[TCS] ₀ (mg L ⁻¹)	k (min ⁻¹)	R ²	t _(1/2) (min)
TiO ₂	5	6,7x10 ⁻³	0,9333	103
	10	7,0x10 ⁻³	0,8852	99
	15	7,5x10 ⁻³	0,9086	92
K ₄ Nb ₆ O ₁₇	5	4,5x10 ⁻³	0,9722	154
	10	6,3x10 ⁻³	0,9657	110
	15	6,6x10 ⁻³	0,9543	105

[TCS]₀ – Concentração inicial de TCS

As constantes cinéticas da Tabela 3 mostram que a velocidade de degradação é acelerada em função da concentração inicial do TCS. Assim, pode-se deduzir que a taxa de reação fotocatalítica do TiO₂ P25 e do K₄Nb₆O₁₇ é dependente da concentração inicial de TCS. Na fotocatalise heterogênea, a taxa de degradação é aumentada à medida que aumenta a concentração inicial do contaminante, até atingir um valor crítico. A taxa de degradação permanece constante e a velocidade de degradação torna-se independente da concentração inicial do contaminante. Este fato está relacionado com a saturação da superfície da partícula semicondutora por moléculas do contaminante TCS quando se encontra em altas concentrações (OLLIS, 1993; VOHRA e DAVIS, 1993; TAFFAREL, 2007). Os pesquisadores Chen *et al.* (2016), estudando a influência da matéria orgânica dissolvida na fotólise do TCS, obtiveram cinéticas de pseudo-primeira ordem, com valores de R^2 na ordem de 0,97 a 0,99.

5.6 Estudo de adsorção

Para o estudo da adsorção do TCS nas superfícies dos catalisadores TiO_2 P25 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, utilizando-se as condições experimentais definidas a partir da interpretação dos resultados do planejamento experimental, durante 360 minutos, as amostras foram colocadas dentro do reator, mas as lâmpadas não foram ligadas, ou seja, as amostras não sofreram irradiação da lâmpada UV-A.

Os resultados apresentados na Figura 21 mostram que houve adsorção do TCS sobre o TiO_2 na ordem de 3,4% e sobre o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ de 8,1%, após 180 minutos.

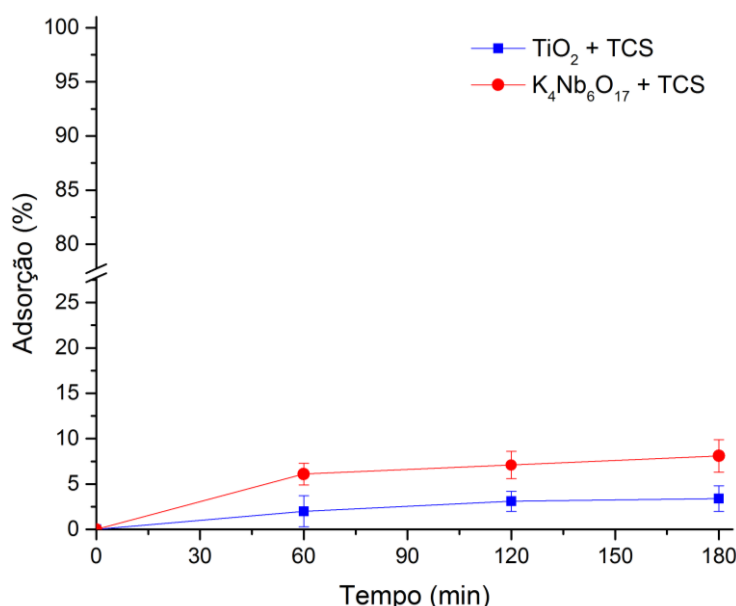


Figura 21 - Resultados da adsorção de amostras sintéticas de TCS na superfície dos catalisadores com 50 mg de TiO_2 P25 e com $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ durante 180 minutos.

Lembrando que a Figura 15 mostrou que o processo de fotocatalise utilizando TiO_2 como catalisador, na presença de radiação ultravioleta UV-A, a degradação de TCS após 180 minutos de tratamento, com concentração inicial de TCS de 10 mg L^{-1} , alcançou 81,9% de degradação. Observa-se na Figura 16 que utilizando o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ como catalisador na mesma concentração e tempo de tratamento, foi alcançado 47,5% de degradação. Esses resultados indicam que a degradação de TCS no processo de fotocatalise é exclusivamente atribuída à reação fotocatalítica das partículas do catalisador, com baixa contribuição da adsorção.

Em outros estudos foram relatados dados semelhantes, Lima (2015) com o objetivo de avaliar a eficiência da fotocatalise heterogênea, usando polipirrol como fotocatalisador, para a remoção da cor dos efluentes têxteis, encontrou uma adsorção dos corantes na superfície do polipirrol de 6,1% em 120 minutos. O pesquisador Lira (2013) avaliou a adsorção de ácido tereftálico sobre o TiO_2 observou uma adsorção de aproximadamente 2% em 30 minutos. Trevisani (2013) encontrou uma adsorção do corante preto reativo 5 sobre o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) de 4,03 a 7,74% em 90 minutos. Soares (2005) encontrou uma adsorção do corante amarelo acrílico e vermelho astrazon sobre o TiO_2 P25 de 12% e 7,7%, respectivamente, em 120 minutos.

5.7 Teste de toxicidade com as microalgas

5.7.1 Determinação da concentração crítica de TCS

Devido ao TCS residual e possível formação de subprodutos durante a fotocatalise foi realizada, inicialmente, uma avaliação das concentrações de TCS que inibem e/ou são críticas para o crescimento de sete espécies de microalgas isoladas da Região Nordeste do Brasil.

Na Figura 22 é possível observar diferentes dinâmicas de crescimento das sete espécies de microalgas frente às distintas concentrações de TCS que foram incorporadas aos meios de cultura. O TCS foi tóxico para as cianobactérias *Synechococcus* (D26Z e D112Z), Figuras 22 (a) e (d), em todas as concentrações testadas, visto que essas não apresentaram praticamente nenhuma atividade fotossintética desde os primeiros dias de cultivo.

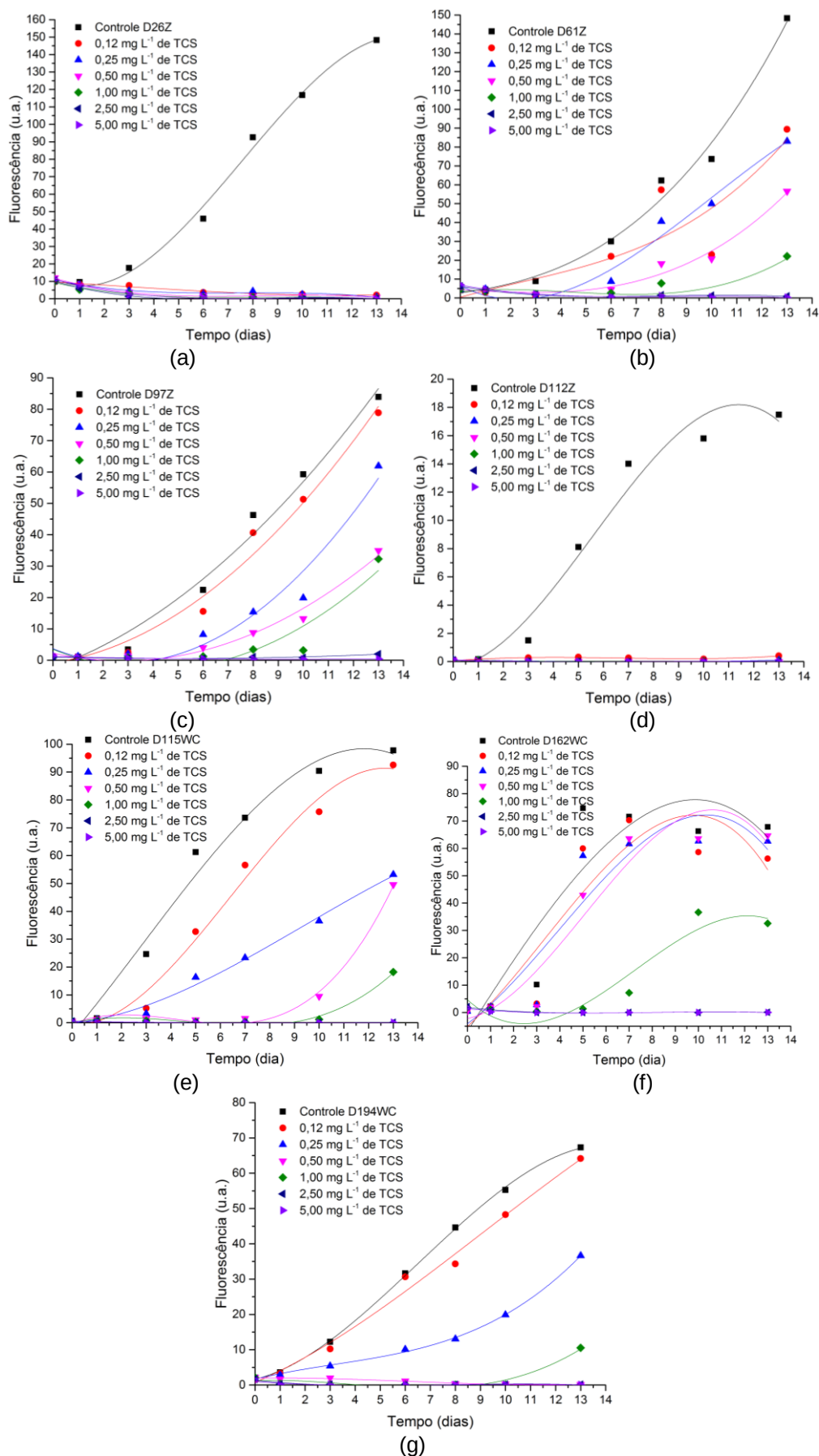


Figura 22 - Resultados da determinação da concentração crítica do TCS empregando as microalgas: (a) D26Z, (b) D61Z, (c) D97Z, (d) D112Z, (e) D115WC, (f) D162WC e (g) D194 WC.

As demais espécies, D61Z, D97Z, D115WC, D162WC e D194WC, apresentaram adaptação e crescimento frente a algumas concentrações do TCS. Entretanto, nenhuma resistiu às concentrações de 2,50 e 5,0 mg L⁻¹ do bactericida. Na Tabela 4, pode-se avaliar que o percentual de inibição de crescimento das espécies é de cerca de 99% em ambas as concentrações.

Tabela 4 - Taxa de inibição de crescimento das microalgas em diferentes concentrações de TCS.

Concentração de TCS (mg L ⁻¹)	Taxa de inibição de crescimento das microalgas estudadas (%)						
	D26Z	D61Z	D97Z	D112Z	D115WC	D162WC	D194WC
0,12	98,6	39,7	6,0	97,7	5,4	4,0	4,7
0,25	99,3	43,9	27,9	100,0	45,6	5,5	45,6
0,50	99,4	61,8	58,3	100,0	49,3	11,5	84,3
1,00	99,9	85,1	61,5	100,0	81,4	44,7	99,8
2,50	99,9	99,4	97,6	100,0	99,9	99,5	99,8
5,00	99,8	99,8	99,5	100,0	99,9	99,9	99,9

Para as espécies *Kirchneriella lunares* (D61Z) e *Chlorella cf minutíssima* (D97Z) foi observado que o TCS, a partir da concentração de 0,5 mg L⁻¹, promoveu uma inibição do crescimento acima de 50%, enquanto que esse efeito para a *Scenedesmus acuminatus* (D115WC) e *Pandorina cf morum* (D194WC) só foi observado a partir de 1 mg L⁻¹ de TCS, resultando em valores superiores a 80% de inibição. É válido ressaltar que as microalgas apresentam respostas fisiológicas bastante variadas dependendo das condições a que estão submetidas, podendo adaptar seu processo metabólico a condições adversas. A exemplo da D115WC que, quando submetida a um teste com 0,5 mg L⁻¹ de TCS, demonstrou inibição total no crescimento até o oitavo dia de teste. A partir deste período, iniciou um estágio de crescimento exponencial, fato que demonstra também a importância de realizar

um teste cinético de tempo quando da realização de testes de toxicidade neste tipo de microorganismo.

Orvos et al. (2002) verificaram efeito semelhante para a *Scenedesmus subspicatus* (mesmo gênero da D115WC) quando observaram elevada vulnerabilidade dessa espécie aos efeitos tóxicos do TCS em 96 h de teste numa concentração média efetiva de $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$.

De forma geral, os resultados sugerem que a concentração crítica do TCS em relação à toxicidade na maioria das microalgas testadas é superior a $2,50 \text{ mg L}^{-1}$. Ainda as espécies D26Z e D112Z apresentaram uma sensibilidade extremamente elevada ao TCS, o que as desqualificam para indicativos de toxicidade em amostras de água contendo TCS antes e após processo de tratamento.

5.7.2 Determinação da toxicidade das amostras após a fotocatalise

5.7.2.1 Toxicidade em amostras tratadas com TiO_2 P25

Foi realizado um teste de toxicidade das amostras após o tratamento fotocatalítico, devido à toxicidade do TCS residual e possível formação de subprodutos recalcitrantes. A Figura 23 apresenta a curva cinética de crescimento das cinco espécies de microalgas em amostras sintéticas de TCS tratada por fotocatalise com TiO_2 P25. O que pode ser observado é que houve um crescimento substancial das espécies em praticamente todas as amostras tratadas nos diferentes intervalos de tempo, exceto para amostras expostas a apenas 1h de tratamento. Tal fato decorre de que nessas condições a quantidade de TCS remanescente era de cerca de $2,50 \text{ mg L}^{-1}$, uma concentração crucial para todas as cepas, como demonstrado nos testes de toxicidade anteriormente discutidos.

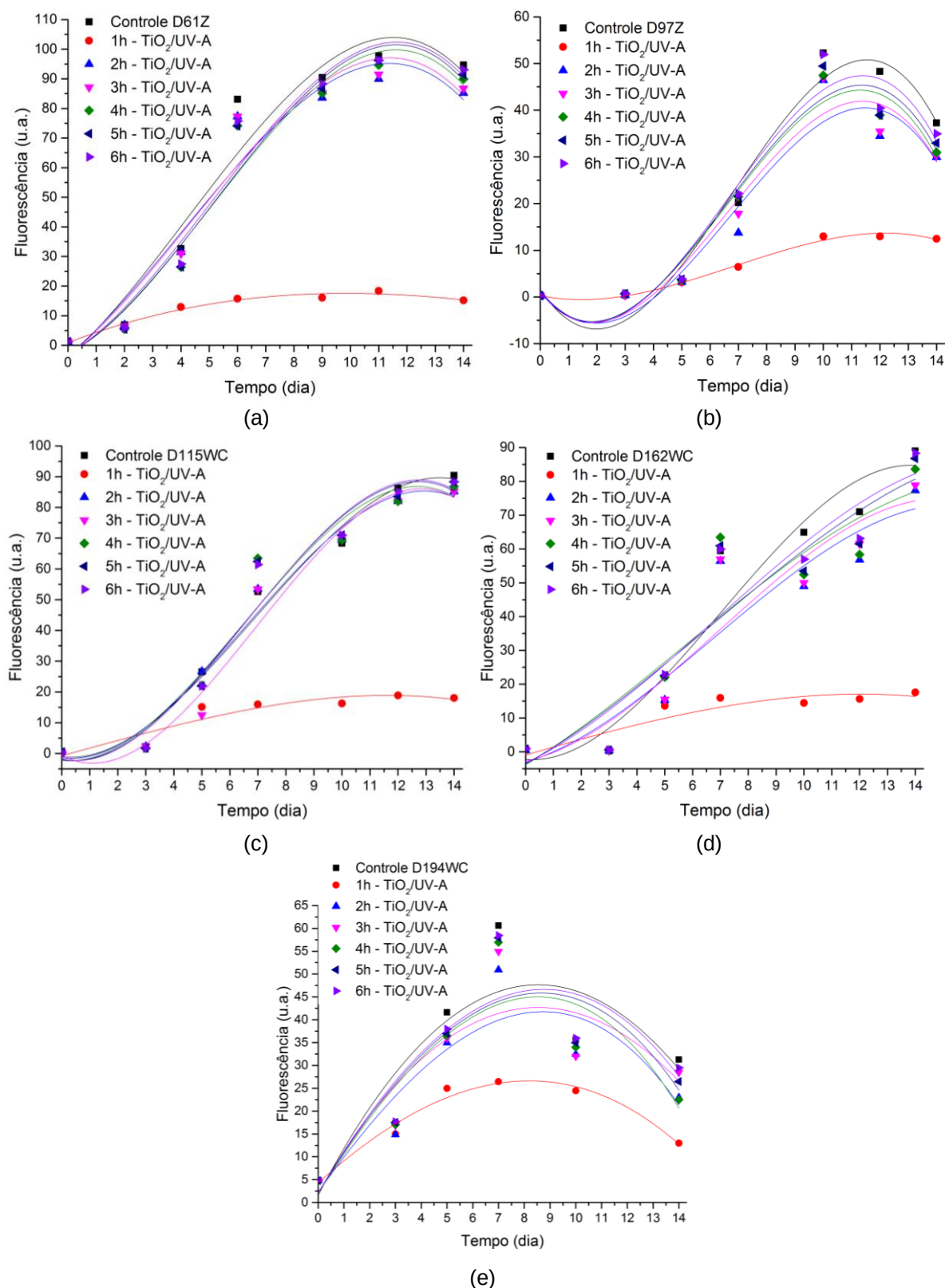


Figura 23 - Resultados do teste de toxicidade de amostras sintéticas de TCS tratadas utilizando TiO_2 P25 como fotocatalisador empregando as microalgas: (a) D61Z, (b) D97Z, (c) D115WC, (d) D162WC e (e) D194 WC.

Testes de toxicidade em amostras de água do rio Cuiá tratadas fotocataliticamente com o TiO_2 P25 também foram realizadas.

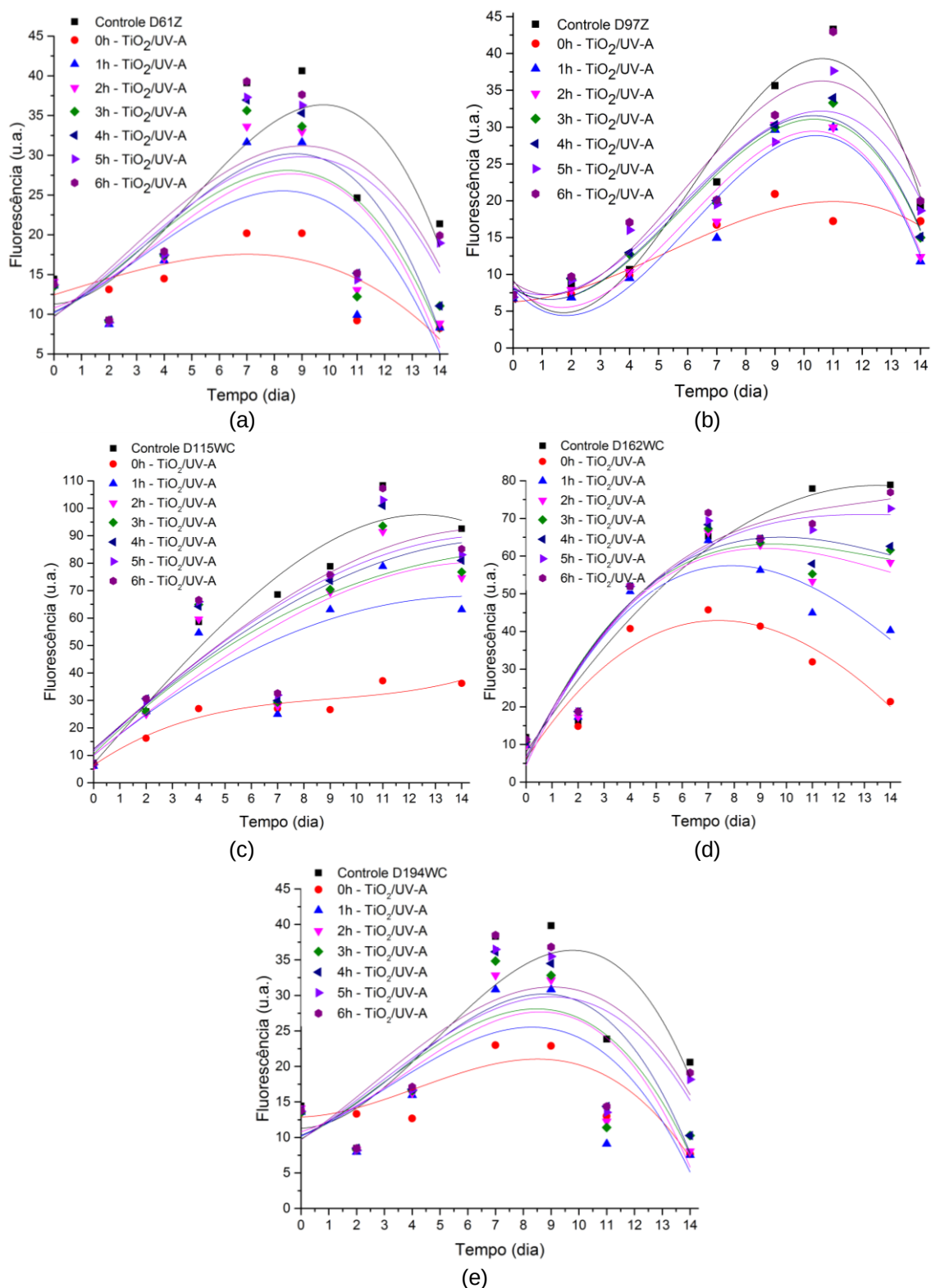


Figura 24 - Resultados do teste de toxicidade de amostras do rio Cuiá tratadas utilizando TiO_2 P25 como fotocatalisador empregando as microalgas: (a) D61Z, (b) D97Z, (c) D115WC, (d) D162WC e (e) D194 WC.

A Figura 24 confirma a eficiência do tratamento com o crescimento das espécies em todos os tempos de ensaio, facilmente visualizado quando se analisa as cinéticas de crescimento frente às curvas no tempo zero, quando não houve reação fotocatalítica. Esses resultados demonstram que após o processo de fotocatalise houve uma redução da concentração das substâncias que possuem absorbância com comprimento de onda de 280 nm na água do rio para uma concentração que não afetou o crescimento das microalgas.

As amostras de água do rio Cuiá tratadas com TiO_2 P25 apresentaram um percentual de inibição no crescimento das microalgas pouco acentuado. Na maioria dos casos, com variação de 0,8% para a cepa D97Z em 6h de tratamento, até 48,9% para a D162WC em apenas 1h de processo (Tabela 5). Entretanto, esses valores, para a grande maioria das amostras, são superiores aos registrados na amostra sintética, o que pode estar relacionado à presença de outros contaminantes tóxicos a esses micro-organismos nas águas do rio Cuiá.

Tabela 5 - Taxa de inibição de crescimento das microalgas em diferentes tempos de tratamento com TiO_2 P25.

Tempo de tratamento das amostras (min)	Taxa de inibição de crescimento das microalgas (%)									
	D61Z		D97Z		D115WC		D162WC		D194WC	
	s	r	s	r	s	r	s	r	s	r
60	83,6	22,1	73,1	30,8	80,1	27,2	80,5	48,9	56,3	22,6
120	8,1	18,8	28,6	30,8	5,8	15,5	14,0	26,2	15,9	19,2
180	6,4	17,2	26,5	23,1	5,8	13,6	12,3	21,9	9,3	17,6
240	3,2	13,1	19,3	21,5	4,1	6,8	7,0	20,7	6,0	13,4
300	1,6	10,7	19,3	13,1	2,3	4,9	3,5	8,0	4,4	10,9
360	1,6	7,4	16,2	0,8	2,3	1,0	1,7	2,5	3,6	7,5

s: amostra sintética de TCS tratada

r: amostra de água do rio tratada

Observando ainda os dados que demonstram a toxicidade e/ou inibição do crescimento de microalgas tratadas por fotocatalise utilizando TiO_2 , pôde-se constatar que quanto maior o tempo de tratamento que a amostra que contém TCS é submetida, menor o percentual de inibição do crescimento das cepas de microalgas, Tabela 5. Esta constatação indica uma redução da concentração do TCS durante o tratamento e a não formação de subprodutos tóxicos a esses organismos. Haja vista que, em determinado estudo, o TCS foi degradado em arranjos de nanotubos de TiO_2 , utilizando um método fotoeletrocatalítico e foi constatado a formação da 2,7-diclorodibenzodioxina (DCDD), como intermediário de reação, que se mostrou tóxica para algumas bactérias luminescentes (LIU et al., 2013). Mostrando que não ocorreu formação de mais tóxicas no processo fotocatalítico devido às baixas inibições nos crescimentos de algumas microalgas avaliadas.

A determinação da toxicidade das amostras tratadas por fotocatalise utilizando TiO_2 P25 como fotocatalisador, apresentam que nenhuma amostra inibiu completamente o crescimento das células de microalgas e quanto maior o tempo de tratamento menor o percentual de inibição, concluindo assim, uma redução da concentração do TCS no tratamento não formou subprodutos mais tóxicos. Analisando os resultados pode-se confirmar que o efluente tratado é classificado como sendo de baixa toxicidade de acordo com a resolução CONAMA nº 430 de 2011.

5.7.2.2 Toxicidade em amostras tratadas com $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$

Também foi avaliada a toxicidade de amostras sintéticas de TCS após o tratamento fotocatalítico utilizando o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. Ao avaliar as curvas de crescimento das microalgas no meio sintético contendo TCS tratado com $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, verifica-se um crescimento menos acentuado ao observado para as amostras tratadas com TiO_2 P25, Figura 25, o que é justificado pela menor eficiência de degradação deste catalisador quando comparado ao TiO_2 P25, propiciando maiores concentrações de TCS remanescente nas amostras tratadas e, conseqüentemente, maior poder de inibição sobre as cepas de microalgas.

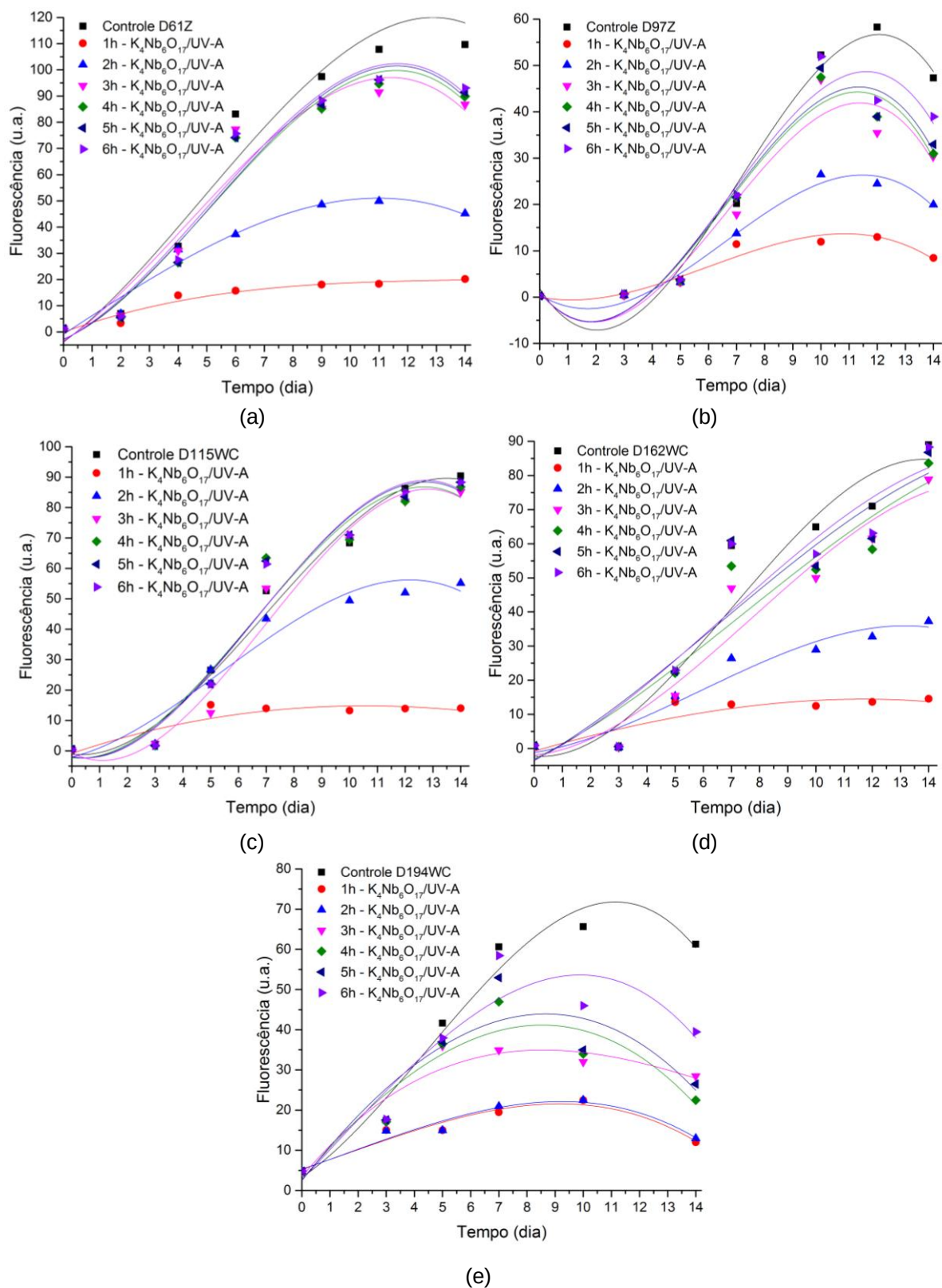


Figura 25 - Resultados do teste de toxicidade de amostras sintéticas de TCS tratadas utilizando $K_4Nb_6O_{17}$ como fotocatalisador empregando as microalgas: (a) D61Z, (b) D97Z, (c) D115WC, (d) D162WC e (e) D194 WC.

As curvas demonstram ainda que as amostras tratadas por apenas 1h não atingiram um valor de concentração mínima de TCS que propiciasse o crescimento das microalgas. Além disso, o tratamento por 2h com este catalisador também não foi suficiente para reduzir a concentração de TCS de forma significativa. É possível observar, nestas condições, uma forte inibição no crescimento de todas as espécies, mas que não demonstra ser extremamente tóxica, o que corrobora com a concentração de 2 mg L^{-1} de TCS obtida nesse tratamento, que é um pouco inferior à concentração crítica de $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ previamente determinada.

Analizando o crescimento das microalgas na água do rio Cuiá tratada com o fotocatalisador $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, Figura 26, observa-se uma pequena disparidade nas medidas de fluorescência nos ensaios de tratamento com relação à amostra controle e, principalmente, quando se compara os testes realizados com a amostra sintética e amostra da água do rio Cuiá.

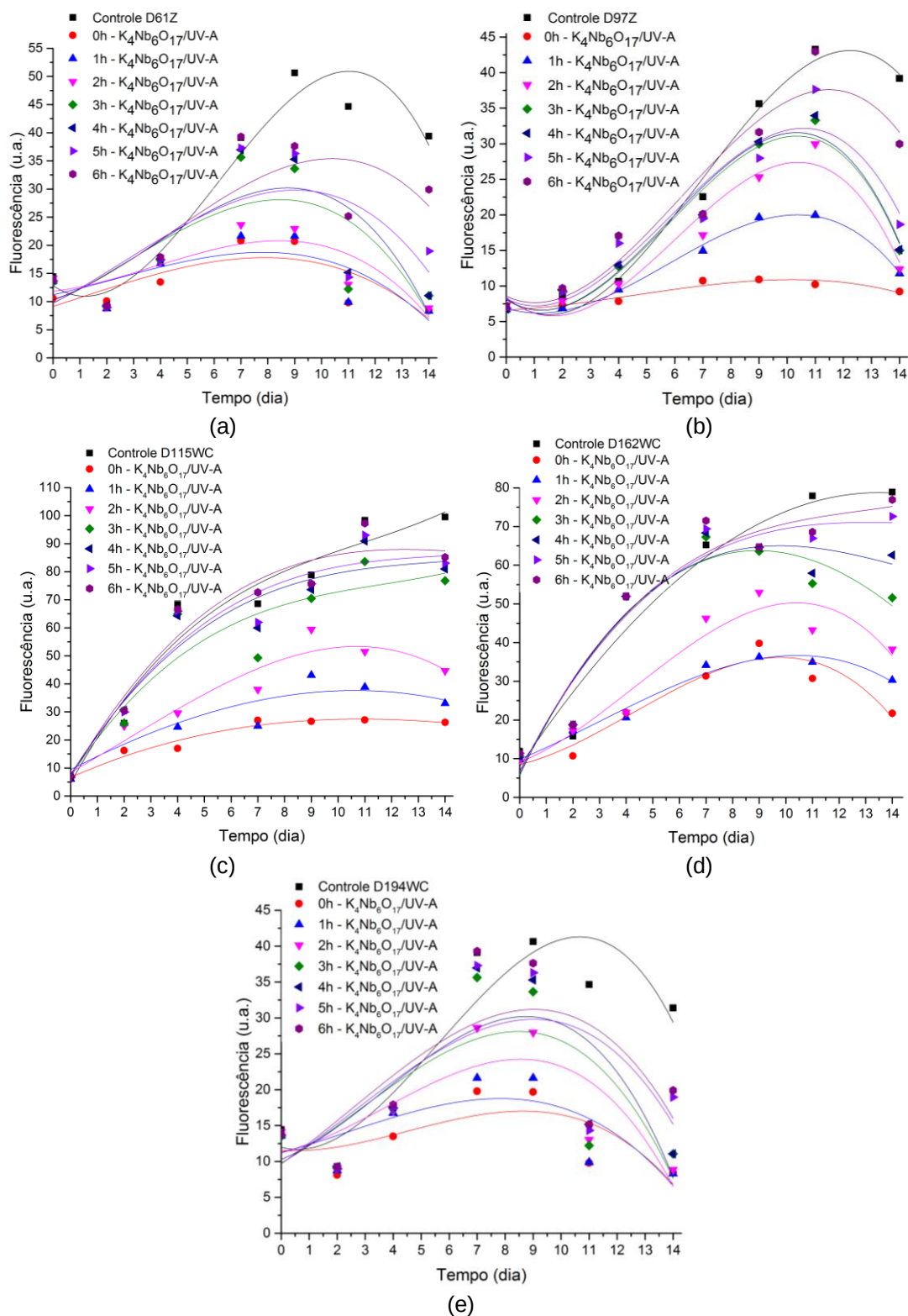


Figura 26 - Resultados do teste de toxicidade de amostras do rio Cuiá utilizando $K_4Nb_6O_{17}$ como fotocatalisador empregando as microalgas: (a) D61Z, (b) D97Z, (c) D115WC, (d) D162WC e (e) D194WC.

Os resultados demonstram que a degradação das substâncias que possuem absorbância com comprimento de onda de 280 nm pelo fotocatalisador quando se observa o crescimento das cepas após todos os intervalos de tempo do tratamento em relação ao tempo zero. Confirma-se, ainda, que o aumento do tempo de exposição ao catalisador melhora-se a eficiência de degradação e a toxicidade da água é minimizada. A Tabela 6 expõe essas elevadas taxas de inibição do crescimento das cepas, principalmente a D61Z (cerca de 80%), submetidas ao tempo de tratamento de 1h e valores, em sua maioria, pouco acentuados após 6h de tratamento, como é o caso das espécies D97Z, D115WC e D162WC.

Tabela 6 - Taxa de inibição de crescimento das microalgas em diferentes tempos de tratamento com $K_4Nb_6O_{17}$.

Tempo de tratamento das amostras (min)	Taxa de inibição de crescimento das microalgas (%)									
	D61Z		D97Z		D115WC		D162WC		D194WC	
	s	r	s	r	s	r	s	r	s	r
60	81,6	78,9	77,7	53,9	84,5	60,5	83,8	61,6	65,8	46,7
120	58,8	77,5	40,9	30,8	39,0	47,6	36,3	51,5	65,8	31,2
180	20,9	71,9	39,1	23,1	5,8	15,0	12,3	34,6	51,3	17,2
240	18,0	71,9	33,1	21,5	4,1	7,5	7,0	20,7	48,2	13,1
300	16,6	51,9	33,1	13,1	2,3	5,3	3,5	8,0	46,7	10,6
360	15,1	24,1	27,1	0,8	2,3	1,1	1,7	2,5	29,9	7,4

s: amostra sintética de TCS tratada

r: amostra de água do rio tratada

Quando se comparam os tratamentos nas amostras sintética e da água do rio Cuiá, não é possível observar uma tendência nos valores de inibição entre as espécies. As espécies D61Z e D162WC apresentaram, ao final do tratamento, valor de inibição de crescimento superior nas amostras de água do rio, devido possivelmente à sensibilidade desses microrganismos a algum contaminante presente, mesmo em baixa concentração, nessas águas.

O tratamento por fotocatalise utilizando $K_4Nb_6O_{17}$ como fotocatalisador, demonstra que nenhuma amostra inibiu completamente o crescimento das células de microalgas na determinação da toxicidade e, também podendo afirmar que, quanto maior o tempo de tratamento menor o percentual de inibição, indicando que o tratamento fotocatalítico não deve ter formado subprodutos tóxicos. Assim enquadrando-se a resolução CONAMA nº430 de 2011, pois a amostra tratada é classificado como sendo de baixa toxicidade.

Comparando a toxicidade das amostras após o tratamento fotocatalítico utilizando diferentes fotocatalisadores, as amostras tratadas com o TiO_2 P25 apresentou menor toxicidade comparado com o $K_4Nb_6O_{17}$. Resultado esperado, haja visto que, o tratamento fotocatalítico com TiO_2 P25 apresentou maior percentual de degradação de TCS formando amostras menos tóxicas.

CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

De acordo com resultados obtidos é possível concluir:

- A fotólise direta utilizando radiação ultravioleta não é eficiente para a degradação do TCS. A degradação de TCS foi de 17,8% e 25,6%, utilizando as lâmpadas UV-A e UV-C, respectivamente, após 360 minutos.
- O processo fotocatalítico mostrou-se eficientemente superior para degradar amostras sintéticas de TCS comparado ao processo de fotólise direta, chegando a um rendimento de degradação de 97,7% e 90,8% para as lâmpadas UV-A e UV-C, respectivamente, utilizando TiO_2 P25 como fotocatalisador.
- No planejamento experimental 2⁴, os efeitos estatisticamente significativos no processo fotocatalítico estudado foram o pH, potência da lâmpada UV-A e tempo de tratamento.
- O processo fotocatalítico mostrou-se eficiente para degradar amostras sintéticas de TCS, chegando a um rendimento de 99,3% de degradação, utilizando TiO_2 P25 como fotocatalisador e 89,8% utilizando $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ como fotocatalisador, com lâmpada UV-A.
- O estudo cinético apontou que a degradação de TCS segue uma cinética de pseudo-primeira ordem e que a velocidade de degradação é acelerada quanto maior é a concentração inicial do TCS, com lâmpada UV-A.
- Os processos de adsorção do TCS na superfície dos catalisadores apresentaram resultados de 3,4% e 8,1% para com o TiO_2 P25 e com o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, respectivamente. Valores considerados baixos quando comparado com os valores da degradação fotocatalítica.

- No estudo com amostras de água do rio Cuiá, o tratamento fotocatalítico alcançou rendimentos de degradação de 98,4% e 80,3%, utilizando TiO_2 P25 e $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, respectivamente, com lâmpada UV-A.
- O estudo de toxicidade utilizando as microalgas revelou que estes microrganismos podem ser utilizados para medir a toxicidade do TCS, devido à sua alteração no crescimento populacional em diferentes concentrações de TCS.
- Os resultados dos testes de toxicidade indicaram que a concentração crítica de TCS é de $2,50 \text{ mg L}^{-1}$ as microalgas estudadas.
- A toxicidade das amostras tratadas por fotocatalise mostra que não houve alteração significativa da inibição do crescimento das microalgas estudadas, o que indica que a fotocatalise não promoveu aumento de toxicidade das amostras sintéticas e do rio Cuiá estudadas. A inibição média para o crescimento das microalgas, após 360 minutos de tratamento, foi de 5,1% e 3,8% para as amostras sintéticas e amostras do rio, respectivamente, utilizando TiO_2 P25 como fotocatalisador e de 15,0 e 7,2% para as amostras sintéticas e amostras do rio, respectivamente, utilizando $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ como fotocatalisador.
- Comparando os dois fotocatalisadores utilizados o TiO_2 P25 apresentou eficiência maior que o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. No entanto, o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ainda apresentou boa eficiência em relação ao custo/benefício.

REFERÊNCIAS

7 REFERÊNCIAS

ALBERICI, R. M. Cinética de destruição em processos fotocatalíticos. Aplicações. Exame de qualificação geral de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

AGÜERA A.; FERNÁNDEZ-ALBA A. R.; PIEDRA L.; MEZCÚA M.; GÓMEZ M. J. Evaluation of triclosan and biphenylol in marine sediments and urban wastewaters by pressurized liquid extraction and solid phase extraction followed by gas chromatography mass spectrometry and liquid chromatography mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, vol. 480, p. 193–205, 2003.

ALFANO O. M.; BAHNEMANN D.; CASSANO A. E.; DILLERT R.; GOSLICH R. Photocatalysis in water nenviroaments using artificial and solar light. *Catalysis Today*, vol. 58, p. 199-230, 2000.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/>. Acessado em 16 de dezembro de 2016.

ARANAMI, K.; READMAN, J. W. Photolytic degradation of triclosan in freshwater and seawater. *Chemosphere*, vol. 66, p. 1052-1056, 2007.

ARIAS, D. G. Contaminantes emergentes, seus efeitos no meio ambiente e desafios para novos mecanismos de purificação de água. http://www.ib.unicamp.br/dep_biologia_animal/sites/www.ib.unicamp.br/dep_biologia_animal/files/CONTAMINANTES%20EMERGENTES%20PURIFICA%C3%87%C3%83O%20%C3%81GUA.PDF. Consulta realizada em 05 de junho de 2017. Estudos e Ensaio em Ciências do Ambiente/UNICAMP, 2013

BEDOUX, G.; ROING, B.; THOMAS, O.; DUPONT, V.; LE BOT, B. Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 19, n. 4, p. 1044-1065, 2012.

BEN, W.; SUN, P.; HUANG, C. Effects of combined UV and chlorine treatment on chloroform formation from triclosan. *Chemosphere*, vol. 715, p. 722, 2016.

BENSOUSSA, M. D.; BENSOUSSA, F. H. Plano de segurança da água na visão de especialistas. 1ª ed., São Paulo: SETRI, 2015.

BERNARDES, A. A.; BULHOSA, M. C. S.; GONÇALVES, F. F.; D'OCA, M. G. M.; WOLKE, S. I. Materiais $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ para a degradação fotocatalítica de diuron. *Química Nova*, vol. 34, p. 1343-1348, 2011.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Endocrine disrupters in the environment: Part 1 – Effects and consequences. *Química Nova*, vol. 30, p. 651-666, 2007.

BIZETO, M. A.; SHIGUIHARA, A. L.; CONSTANTINO, V. R. L. Layered niobate nanosheets: building blocks for advanced materials assembly *Journal Mater. Chem.*, vol. 19, p. 2512-2525, 2009.

BOEHMER W.; RUEDEL H.; WENZEL A.; SCHROETER-KERMANI C. Retrospective Monitoring of Triclosan and Methyl-triclosan in Fish: Results from the German Environmental Specimen Bank. *Organohalogen Comp.*, vol. 66, p. 1516–1521, 2004.

CALADO, V; MONTGOMERY, D. Planejamento de experimentos usando o Statistica. Editora E-papers, 1ª ed, 2003.

CALIMAN, F. A.; GAVRILESCU, M. Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment – A Review. *Clean Soil Air Water*, vol. 37, p. 277-303, 2009.

CANOSA P.; RODRÍGUEZ I.; RUBÍ E.; CELA R. Optimization of solid-phase microextraction conditions for the determination of triclosan and possible related compounds in water samples. *Journal Chromatography A*, vol. 1072, p. 107–115, 2005.

CARRAWAY, E. R.; HOFFMAN, A. J.; HOFFMAN, M. R. Photocatalytic oxidation of organic acids on quantum-sized semiconductor colloids, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 28, p. 786–793, 1994.

CHATZITAKIS A.; BERBERIDOU C.; PASPALTSIS I.; KYRIAKOU G.; SKALAVIADIS T.; POULIOS I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. *Water Research*, vol. 42, p. 386–394, 2008.

CHEN, L; WANG, Z.; WANG, Z.; GU, X. Influence of Humic Acid on the Photolysis of Triclosan in Different Dissociation Forms. *Water Air Soil Pollut*, vol. 227, n. 9, p. 318, 2016.

CHOI, H.; AL-ABED, S. R.; DIONYSIOU, D. D.; STATHATOS, E.; LIANOS, P. TiO₂-Based Advanced Oxidation Nanotechnologies for Water Purification and Reuse. *Sustainability Science and Engineering*, vol. 2, p. 229-254, 2010.

CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K. Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água. *Química Nova* vol. 30, p. 1896-1899, 2007.

COLAÇO, R.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; GOMES, E. C. Poluição por resíduos contendo compostos farmacêuticamente ativos: aspectos ambientais, geração a partir dos esgotos domésticos e a situação do Brasil. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, vol. 35, p. 539-548, 2014.

COOGAN, M. A.; EDZYIE, R. E.; LA POINT, T. W.; VENABLES, B. J. Algal bioaccumulation of triclocarban, triclosan, and methyl-triclosan in a North Texas wastewater treatment plant receiving stream. *Chemosphere*, vol. 67, p. 1911–1918, 2007.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011.

CONSTANTIN, L.; NITOI, I.; CRISTEA, I.; OANCEA, P.; ORBECI, C.; NECHIFOR, A. C. Degradation of Triclosan by TiO_2 – UV Irradiation in Aqueous Solutions. *Revista de chimie*, vol. 66, n. 5, 2015.

DAI, Y.; YIN, L. Synthesis and photocatalytic activity of Ag–Ti–Si ternary modified α - Bi_2O_3 nanoporous spheres. *Materials Letters*, vol. 142, p. 225–228, 2015.

DYER, J. R. Aplicações da espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos. 1ª ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1969.

DAUGHTON C.G.; TERNES T.A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.*, vol. 107, p. 907–938, 1999.

DING, S.; WANG, X.; JIANG, W.; MENG, X.; ZHAO, R.; WANG, C.; WANG, X. Photodegradation of the antimicrobial triclocarban in aqueous systems under ultraviolet radiation. *Environ Sci Pollut Res*, vol. 20, p.b3195–3201, 2013.

EPA - Environmental Protection Agency. EPA's Endocrine Disruptor Screening Program Should Establish Management Controls to Ensure More Timely Results. Washington, DC: Office of inspector general EPA/11/P/0215, 2011.

EVONIK – Power to creat. <http://corporate.evonik.com/en/products/search-products/pages/product-details.aspx?pid=43469&pfc=5084>. Consulta realizada em 15 de maio de 2017.

FARIA, E. Avaliação do uso da fotólise direta (UVC) e fotocátalise heterogênea (UVC/ TiO_2) para a remoção de diclofenaco, bezafibrato e etinilestradiol de água e efluente biológico. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto Ouro Preto, 2011.

FERNÁNDEZ, R. L.; MCDONALD, J. A.; KHAN, S. T.; LE-CLECH, P. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals by a submerged membrane photocatalysis reactor (MPR). *Separation and Purification Technology*, vol. 127, p. 131–139, 2014.

FERRARI-LIMA, A. M.; MARQUES, R. G.; GIMENES, M. L.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Synthesis, characterisation and photocatalytic activity of N-doped TiO₂-Nb₂O₅ mixed oxides. *Catalysis Today*, vol. 254, p. 119-128, 2015.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, vol. 63, p. 515-582, 2008.

GAO, Y.; JI, Y.; LI, G.; AN, T. Mechanism, kinetics and toxicity assessment of OH-initiated transformation of triclosan in aquatic environments. *Water Research*, vol. 49, p. 360-370, 2014.

GOOGLE EARTH - mapas. [Http://mapas.google.com](http://mapas.google.com). Consulta realizada em 28 de maio de 2017.

GROS, M.; PETROVIĆ, M.; BARCELÓ, D. Multi-residue analytical methods using LC-tandem MS for the determination of pharmaceuticals in environmental and wastewater samples: a review. *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 386, p. 941-52, 2006.

HAN, X.; CAI, L.; DENG, H.; SHI, J. The study of TiO₂-ZrO₂ preparation and its elimination efficiency on triclosan. *Bulgarian Chemical Communications*, vol. 46, p. 847-85, 2014.

HANDBOOK. *Water Treatment Handbook*. Degremont. Ed.7th Edition, vol. 1, p. 1904, 2007.

HATTORI, T.; TONG, Z.; KASUGA, Y.; SUGITO, Y.; YUI, T.; TAKAGI, K. Hybridization of layered niobates with cationic dyes. *Research on Chemical Intermediates*, vol. 32, p. 653-669, 2006

HEBERER, T. Occurrence, fate and removal of pharmaceuticals residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, vol. 131, n. 1-2, p. 5-17, 2002.

HERNÁNDEZ-LEAL, L. Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. *Water Research*, vol. 45, p. 2887-2896, 2011.

HO, Y.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water research*, vol. 34, n. 3, p. 735-742, 2000.

HOFFMAN, R. M.; MARTIN, S. C.; CHOI, W. Y.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, vol. 95, p. 69, 1995.

HONÓRIO, L. M. C. $K_4Nb_6O_{17}$ e derivados: Síntese, caracterização e aplicação na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

HUA W.; BENNETT E. R.; LETCHER R. J. Triclosan in waste and surface waters from the upper Detroit River by liquid chromatography-electrospray-tandem quadrupole mass spectrometry. *Environ. Int.*, vol. 31, p. 621–630, 2005.

ISO. Water Quality—Freshwater Algal Growth Inhibition Test with Unicellular Green Algae. International Standardisation Organization, Brussels (ISO 8692), 2004.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Disponível em <https://iupac.org/>. Acessado em 14 de dezembro de 2016.

KATAOKA, F. P. Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO_2 sintetizadas pelo método hidrotérmico. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2011.

KEVIN M. C.; KATIE B. P.; MICHAEL J. D.; JOAN M. H. Short-term *in vivo* exposure to the water contaminant triclosan: Evidence for disruption of thyroxine. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol. 24, p.194–197, 2007.

KHANAL, S. K.; XIE, B.; THOMPSON, M. L.; SUNG, S.; ONG, S. K.; VANLEEUEWEN, J. Fate, Transport, and Biodegradation of Natural Estrogens in the Environment and Engineered Systems. *Environmental Science and Technology*, vol. 40, p. 6537-6546, 2006.

KHATIKARN, J., SATAPORNVANIT, K., PRICE, O. R., VAN DEN BRINK, P. J.. Effects of triclosan on aquatic invertebrates in tropics and the influence of pH on its toxicity on microalgae. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1-10, 2016.

KLIEGMAN, S.; EUSTIS, S. N.; ARNOLD, W. A.; MCNEILL, K. Experimental and Theoretical Insights into the Involvement of Radicals in Triclosan Phototransformation. *Environmental Science Technology*, vol. 47, p. 6756-6763, 2013.

KOLPIN D. Q.; FURLONG E. T.; MEYER M. T.; THURMAN E. M.; ZAUGG S. D.; BARBER L. B. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, p 1202-11, 2002.

KUDO, A.; TANAKA, A.; DOMEN, K.; MARUYA, K. I.; AIKA, K. I.; ONISHI, T. Photocatalytic decomposition of water over $\text{NiO-K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ catalyst. *Journal of Catalysis*, vol. 111, p. 67-76, 1988.

LAMEIRA, V. Estudos dos efeitos letais e subletais (reprodução e teratogênese) do fármaco triclosan para *Daphnia similis*, *Ceriodaphnia dubia*, *Ceriodaphnia silvestrii* (Cladocera, crustacea). Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

LATCH, D. E.; PACKER, J. L.; ARNOLD, W. A.; MCNEILL, K. Photochemical conversion of triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-*p*-dioxin in aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, vol. 158, p. 63-66, 2003.

LATIF, M.; LICEK, E. Toxicity assessment of wastewaters, river waters, and sediments in Austria using cost-effective microbiotests. *Environmental Toxicology*, vol. 19, p. 302-309, 2004.

LATTUADA, R. M.; SANTOS, J. H. Z.; PERALBA, M. C. R. Fotocatálise heterogênea aplicada ao tratamento de efluentes. 49º Congresso Brasileiro de Química, 2009.

LIMA, C. S. Fotodecomposição e remoção de efluente textil usando fotocatalise com polipirrol. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Goiás, Goiás, 2015.

LINDSTRÖM, A.; BUERGE, I. J.; POIGER, T.; BERGQVIST, P. A.; MÜLLER, M. D.; BUSER, H. R. Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and waste water. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, p. 2322–2329, 2002.

LINS, G. A. Impactos Ambientais em Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

LIRA, E. S. Tratamento de efluente modelo contendo ácido tereftálico com processo fotocatalítico com TiO_2 . Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

LIU, H.; CAO, X.; LIU, G.; WANG, Y.; ZHANG, N.; LI, T.; TOUGH, R. Photoelectrocatalytic degradation of triclosan on TiO_2 nanotube arrays and toxicity change. *Chemosphere*, vol. 93, p. 160–165, 2013.

LIU, J. F.; LI, X. L.; LI, Y. D. Large-Scale Synthesis of Tungsten Oxide Nanowires with High Aspect Ratio. *Journal Crystal Growth*. vol. 247, p. 419-424, 2003.

LOMBARDI, J. V. Fundamentos de Toxicologia Aquática. Instituto de Pesca – SP. Fonte: http://www.aquicultura.br/conceitos_fundamentais.htm > disponível em 23 de outubro de 2015.

LOPEZ-AVILA V.; HITES R. A. Organic compounds in an industrial wastewater. Their transport into sediments. *Environmental Science & Technology*, vol. 14, p. 1382–1390, 1980.

LOURENÇO, S.O. *Cultivo de Microalgas Marinhas: Princípios e Aplicações*. São Paulo: Rima, 1 ed, p. 606, 2006.

MARTÍNEZA, S.; MORALES-MEJÍA, J. C.; HERNÁNDEZA, P. P.; SANTIAGO, L.; ALMANZA, R. Solar photocatalytic oxidation of Triclosan with TiO₂ immobilized on volcanic porous stones on a CPC pilot scale reactor. *Energy Procedia*, vol. 57, p. 3014 – 3020, 2014.

MAZZARINO, I.; PICCININI, P. Photocatalytic oxidation of organic acids in aqueous media by a supported catalyst. *Chemical Engineering Science*, vol. 54, p. 3107–3111, 1999.

MCAVOY D. C. ; SCHATOWITZ B. ; JACOB M. ; HAUKE A. ; ECKHOFF W. S. Measurement of triclosan in wastewater treatment systems. *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 21, p. 1323–1329, 2002.

MENDONÇA, C. D.; PINHEIRO, H. A.; SILVA, D. F.; VERBINNEN, R. T.; JUNIOR, A. F. S.; NUNES, G. S. Degradação de hormônios estrógenos em águas potável e de esgoto por meio de processos oxidativos avançados. 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia, 2009.

MELO, C. F. Conversão do biocida triclosan catalisada por enzimas oxidativas e avaliação da remoção da atividade antibacteriana. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MEZCUA, M.; GOMEZ, M. J.; FERRER, I.; AGUERA, A.; HERNARDO, M. D.; FERNANDEZ-ALBA, A. R. Evidence of 2,7/2,8-dibenzodichloro-p-dioxin as a photodegradation product of triclosan in water and wastewater samples. *Anal. Chim. Acta*, vol. 524, p. 241–247, 2004.

MILLS, A.; HUNTE, S. L. An overview of semiconductor photocatalysis, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., vol. 108, p. 1–37, 1997.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. Chem. Soc. Rev., p. 417-425, 1993.

MIRANDA-GARCÍA, N.; SUÁREZ, S.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ, B. Regeneration approaches for TiO₂ immobilized photocatalyst used in the elimination of emerging contaminants in water. Catalysis Today, vol. 230, p. 27–34, 2014.

MONTANHA, F. P.; PIMPÃO, C. T. Efeitos toxicológicos de piretróides (cipermetrina e deltametrina) em peixes-Revisão. Revista Científica Eletrônica de Medicina Veterinária, n. 18, p. 1-58, 2012.

MORAES, C. A. P.; MOREIRA, M. A. L.; MAIA, C. R. A. Toxicidade de triclosan em desodorantes. Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade, vol. 10, 2015.

MOREIRA, E. D. T. Desenvolvimento e validação de metodologias SPE/HPLC para a determinação de estrógeno e fitoestrógenos em águas superficiais. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2015.

MOREIRA, J. C.; GONÇALVES, E. S. Contaminantes Emergentes – Desafios e Perspectivas. RQI, n. 738, p. 4, 2013.

MOURÃO, H. A. J. L.; DE MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanostructures in photocatalysis: a review about synthesis strategies of photocatalysts in nanometric size. Química Nova, vol. 32, p. 2181-2190, 2009.

MURGOLO, S.; PETRONELLI, F.; CIANNARELLA, R.; COMPARELLI, R.; AGOSTIANI, A.; CURRIB, M. L.; MASCOLO, G. UV and solar-based photocatalytic degradation of organic pollutants by nano-sized TiO₂ grown on carbon nanotubes. Catalysis Today, vol. 240, p. 114–124, 2015.

NAGEL-HASSEMER, M; CORAL, L. A.; LAPOLLI, F. R.; AMORIM, M. T. Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. *Química Nova*, vol. 35, n. 5, p. 900-9004, 2012.

NEALE, P. A.; Antony, A.; Gernjak, W.; Leslie, G.; Escher, B. I. Natural versus wastewater derived dissolved organic carbon: Implications for the environmental fate of organic micropollutants. *Water Research*, vol. 45, p. 4227-4237, 2011.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. Bookman Editora, 4ª ed, 2010.

NIU, J.; DAI, Y.; YIN, L.; SHANG, J.; CRITTENDEN, J. C. Photocatalytic reduction of triclosan on Au–Cu₂O nanowire arrays as plasmonic photocatalysts under visible light irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, p. 17421, 2015.

NOGUEIRA, R. F.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. *Química Nova*, vol. 21, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, J.; SILVEIRA, L. Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. *Vivencias: Revista Eletrônica de Extensão Da URI*, v. 7, p. 91-104, 2011.

OLLIS, D. Comparative aspects of advanced oxidation processes. *Emerging Technologies in Waste Management. II ACS Symposium Series 518*, p. 18–34, 1993.

ORVOS, D. R.; VERSTEEG, D. J.; INAUEN, J.; CAPDEVIELLE, M.; ROTHENSTEIN, A.; CUNNINGHAM V. Aquatic toxicity of triclosan. *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 21, p. 1338–1349, 2002.

PÁDUA, V. L. Projeto PROSAB: Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

PALÁCIO, S. M. Aplicação do processo de eletrocoagulação seguido por degradação fotocatalítica utilizando TiO_2 no tratamento de efluente têxtil. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

PERIPATO, D. P. Fotólise. <http://www.portalsaofrancisco.com.br/quimica/fotolise>. Consulta realizada em 18 de maio de 2017.

POLEZI, M. Aplicação de Processo Oxidativo Avançado ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) no Efluente de uma ETE para fins de Reuso. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

POLO, A. N. B.; NÁDIA R.C.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.; SLUSARSKI-SANTANA, V. Degradação fotocatalítica de corante têxtil: Influência da temperatura de calcinação e da intensidade luminosa. 3º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 2012.

QU, W.; CHEN, F.; ZHAO, B.; ZHANG, J. Preparation and visible light photocatalytic performance of methylene blue intercalated $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, p. 35–41, 2010.

RADJENOVIC, J.; PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Advanced mass spectrometric methods applied to the study of fate and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment. *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 26, p. 1132, 2007.

RAFQAH, S.; WONG-WAH-CHUNG, P.; NELIEU, S.; EINHORN, J.; SARAHA, M. Phototransformation of triclosan in the presence of TiO_2 in aqueous suspension: Mechanistic approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 66, p. 119–125, 2006.

RAIMUNDO, C. C. M. Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

RAMOS, D. D. Estudo da Degradação Fotocatalítica do Metilviologênio em Nanopartículas de TiO_2 e TiO_2/Ag . Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2012.

RIBEIRO, J. W.; ROOKE, J. M. S. Saneamento básico e sua relação com o meio ambiente e a saúde pública. Trabalho de conclusão de curso de Especialização. Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2010.

ROBERTS, J.; PRICE, O. R.; BETTLES, N.; RENDAL, C.; VAN EGMOND, R. Accounting for dissociation and photolysis: A review of the algal toxicity of triclosan. *Environmental toxicology and chemistry*, vol. 33, n. 11, p. 2551-2559, 2014.

ROCHA, B. A.; JÚNIOR, F. B. Contaminantes Emergentes (1º Capítulo): Bisfenol A e análogos. *Nanocell News*, vol. 2, 2014.

ROCHA, O. R. S. da; SILVA, R. F. da; SOBRINHO, M. A. M.; DUARTE, M. M. L.; SILVA, V. L. da. Avaliação da fotocatalise heterogênea no tratamento de borra de petróleo. 4º PDPETRO, Campinas, 2007.

ROSE J. B. Water reclamation, reuse and public health. *Water Sci. Technol*, vol. 55, p. 275–282, 2007.

ROSSI, T.; TANAKA, H. H.; FRANCISCO, K.; LIMA, C. S. A.; COSTA, S. M.; CANO, V.; COSTA, S. A. Resíduo da indústria de alumínio como adsorvente aumenta a eficiência da remoção da cor de efluente têxtil por processo oxidativo avançado ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$). 5º CONTEXMOD, vol. 1, n. 5, p. 131-141, 2017.

RULE, K. L.; EBBETT, V. R.; VIKESLAND, P. J. Formation of chloroform and chlorinated organics by free-chlorine-mediated oxidation of triclosan. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, p. 3176–3185, 2005.

SAGGIORO, E. M. Efeito do dióxido de titânio na decomposição fotocatalítica de substâncias persistentes no ambiente: corantes têxteis e interferentes endócrinos. Tese de doutorado, Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, 2014.

SANTANA, V. S.; MITUSHASI, E. O.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Avaliação da atividade fotocatalítica de Nb₂O₅. *Acta Scientiarum. Technology*, vol. 32, p. 55-61, 2010.

SANTIAGO-MORALES, J.; GÓMEZ, M. J.; HERRERA-LÓPEZ, S.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; GARCÍA-CALVO, E.; ROSAL, R. Energy efficiency for the removal of non-polar pollutants during ultraviolet irradiation, visible light photocatalysis and ozonation of a wastewater effluent. *Water research*, vol. 47, p. 5546-5556, 2013.

SAYAMA, K.; TANAKA, A.; DOMEN, K.; MARUYA, K.; ONISHI, T. Improvement of nickel-loaded K₄Nb₆O₁₇ photocatalyst for the decomposition of H₂O. *Catalysis Letters*, vol. 4, p. 217-222, 1990.

SCHLESINGER, M.; WEBER, M.; SCHULZE, S.; HIETSCHOLD, M.; MEHRING, M. Metastable β-Bi₂O₃ Nanoparticles with Potential for Photocatalytic Water Purification Using Visible Light Irradiation. *ChemistryOpen*, vol. 2, p. 146–155, 2013.

SCHWARZENBACH, P. R.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 1993.

SCHWEIZER H. P. Triclosan: a widely used biocide and its link to antibiotics. *Microbiol. Lett.*, vol. 202, p. 1-7, 2001.

SHIGUIHARA, A. L. Investigação dos processos de intercalação e esfoliação de hexaniobato lamelar e preparação de materiais híbridos com biopolímeros. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SILVA, A. R. M. Desenvolvimento de novas metodologias analíticas para a monitorização de PPCPs em matrizes reais. Tese de doutorado em química, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências. Departamento de Química e Bioquímica, Lisboa, 2010.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. Química Nova, vol. 34, p. 665-676, 2011.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Spectrometric identification of organic compounds. 5ª ed. John Wiley & sons, 1991

SINGER H.; MÜLLER S. ; TIXIER C. ; PILLONEL L. 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, vol. 36, p. 4998–5004, 2002.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Princípios de Análise Instrumental. 6ª ed. Bookman, Porto Alegre, 2009.

SOARES, E. T. Degradação fotocatalítica de corantes têxteis. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SODRE, F. F.; LOCATELLI, M. A.; MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais. Caderno Temático, vol. 6, p. 20, Campinas, 2007.

SON, H. S.; CHOI, S. B.; ZOH, K. D.; KHAN, E. Effects of ultraviolet intensity and wavelength on the photolysis of triclosan, Water Sci. Technol., vol. 55, p. 209–216, 2007.

SON, H. S.; KO, G.; ZOH, K. D. Kinetics and mechanism of photolysis and TiO_2 photocatalysis of triclosan. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, p. 954-960, 2009.

SOUZA, M. N. A cobrança pelo uso das águas: instrumento jurídico de garantia à gestão hídrica sustentável. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

STAMATIS, N.; ANTONOPOULOU, M.; HELAB, D.; KONSTANTINOOU, L. Photocatalytic degradation kinetics and mechanisms of antibacterial triclosan in aqueous TiO_2 suspensions under simulated solar irradiation. *J Chem Technol Biotechnol*, vol. 89, p. 1145–1154, 2014.

SUAREZ, S.; DODD, M. C.; OMIL, F.; VON GUNTEN, U. Kinetics of triclosan oxidation by aqueous ozone and consequent loss of antibacterial activity: Relevance to municipal wastewater ozonation. *Water Research*, vol. 41, p. 2481-2490, 2007.

SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water Environ. Res.*, vol.65, p. 665-673, 1993.

TAFFAREL, R. S. Degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

TAMBOSI, J. L. Remediação de Efluentes da Indústria de Papel e Celulose por Processos Oxidativos Avançados e Coagulação Férrica. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Estudo comparativo de tipos diferentes de Processos Oxidativos Avançados. Tese de Doutorado em Engenharia Civil: Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos. Caderno temático, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.

THOMAS P. M.; FOSTER G. D. Tracking acidic pharmaceuticals, caffeine, and triclosan through the wastewater treatment process. *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 24, p. 25–30, 2005.

TREVISANI, L. F. Estudo da síntese, caracterização e desempenho de fotocatalisadores de Nb_2O_5 . Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY MINERALS YEARBOOK, U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey, Washington D.C., USA., 2011.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY MINERALS YEARBOOK, U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey, Washington D.C., USA., 2013.

USEPA. Office of Solid Waste and Emergency Response. Vendor Information System for Innovative Treatment Technologies. VISITT 6.0, EPA-543-C-98-001, 1998.

UCHIDA, S.; INOUE, Y.; FUJISHIRO, Y.; SATO, T. Hydrothermal synthesis of $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. *J. Mater. Sci.*, vol. 33, p. 5125-5129, 1998.

VAN NUIJS, A. L. N.; TARCOMNICU, I.; COVACI, A. Application of hydrophilic interaction chromatography for the analysis of polar contaminants in food and environmental samples. *Journal of chromatography. A*, vol. 1218, p. 5964-74, 2011.

VELDHOEN, N.; SKIRROW, R.C.; OSACHOFF, H.; WIGMORE, H.; CLAPSON, D.J.; GUNDERSON, M.P.; VAN AGGELEN, G.; HELBING, C.C. The bactericidal agent triclosan modulates thyroid hormone-associated gene expression and disrupts postembryonic anuran development. *Aquatic Toxicology*, vol.80, p. 217-227, 2006.

VERAS, D. F. Remoção dos perturbadores endócrinos 17 β -estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2006.

VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. C. E. Algas: da economia nos ambientes aquáticos à bioremediação e à química analítica. Química Nova, vol. 27, p. 139-145, 2004.

VIEIRA, F. F.; LIMA, C. A.; LIMA, G. G. C. Influência de parâmetros operacionais na degradação de poluentes, usando a fotocatalise heterogênea em um reator do tipo filme fino. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

VOHRA, M. S.; DAVIS, A. P. Photocatalytic oxidation: the process and its practical applications. Proceedings of the twenty-fifth Mid-Atlantic Industrial Waste Conference. Edited by Allen P. Davis, University of Maryland, 1993.

WEBER W. J. J.; LeBOUEF E. J. Processes for advanced treatment of Water. Water Science and Technology, vol. 40, p. 4-5, 1999.

WONG, J. C. S.; LINSEBIGLER, A.; LU, G.; FAN, J.; YATES, J. T. Jr.; J. Photooxidation of CH_3Cl on $\text{TiO}_2(110)$ Single Crystal and Powdered TiO_2 Surfaces. Phys. Chem., vol. 99, p. 335-344, 1995.

XIN, L.; SUN, Y.; FENG, J.; WANG, J.; HE, D. Degradation of triclosan in aqueous solution by dielectric barrier discharge plasma combined with activated carbon fibers. Chemosphere, vol. 855, p. 863, 2016.

XU, X.; LU, Y.; ZHANG, D.; WANG, Y.; ZHOU, X.; XU, H.; MEI, Y. Toxic assessment of triclosan and triclocarban on *Artemia salina*. Bulletin of environmental contamination and toxicology, vol. 95, n. 6, p. 728-733, 2015.

YING, G. G.; KOOKANA, R. S. Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plants. Environment International, vol. 33, p. 199-205, 2007.

YOON, Y.; RYU, J.; OH, J.; CHOI, B.-G.; SNYDER, S. A. Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). *The Science of the total environment*, vol. 408, p. 636-43, 2010.

ZHANG, G.; HE, F.; ZOU, X.; GONG, J.; ZHANG, H. Enhanced anisotropy of the nonlinear absorption in the individual Au nanoparticles functionalized KNbO₃ sub-microwire. *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, p. 1471-1474, 2008.

ZWIENER, C.; FRIMMEL, F. H. LC-MS analysis in the aquatic environment and in water treatment technology-a critical review. Part II: Applications for emerging contaminants and related pollutants, microorganisms and humic acids. *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 378, p. 862-74, 2004.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Espectro vibracional na região do infravermelho do catalisador sintetizado $K_4Nb_6O_{17}$

As principais vibrações do $K_4Nb_6O_{17}$ ocorrem no intervalo de 1500 a 400 cm^{-1} , mais especificamente, as vibrações correspondentes às ligações dos octaedros NbO_6 .

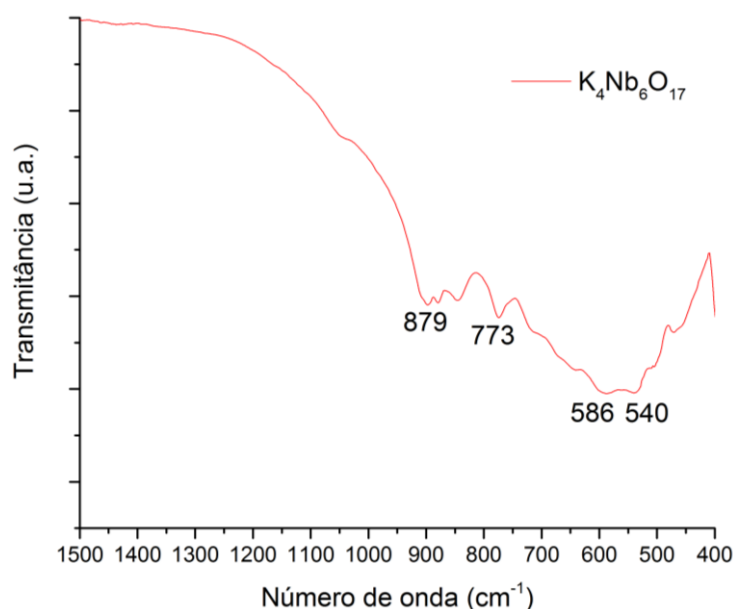


Figura 27 - Espectro vibracional na região do infravermelho do catalisador sintetizado $K_4Nb_6O_{17}$.

Analisando o espectro de absorção no infravermelho do $K_4Nb_6O_7$, no intervalo de 1500 a 400 cm^{-1} , observa-se uma banda em 540 cm^{-1} que pode ser atribuída aos octaedros $[NbO_6]$ que compartilham arestas (DUARTE, 2014, ZHANG et al., 2013; CHAIYO et al., 2010; LIU et al., 2003). A banda em 586 cm^{-1} está relacionada com o modo ν_3 dos octaedros NbO_6 que compartilham vértices (DUARTE, 2014; SHIGUIARA, 2004). A banda em 773 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação Nb-O (HONÓRIO, 2014; SHIGUIHARA, 2010). A banda em 879 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação Nb=O, dentro dos octaédricos NbO_6 (DUARTE, 2014; SHIGUIARA, 2004).

CHAIYO, N.; RUANGPHANIT, A.; MUANGHLUA, R., NIEMCHAROEN, S., BOONCHOM, B. Synthesis of potassium niobate (KNbO_3) nano-powder by a modified solid-state reaction. *Journal of Materials Science*, vol. 46, n. 6, p. 1585-1590, 2010.

DUARTE, T. M. Niobatos de potássio a partir de precursores sintetizados pelo método solvotermal assistido por micro-ondas. Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 2014.

HONÓRIO, L. M. C. $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ e derivados: Síntese, caracterização e aplicação na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro. Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 2014.

LIU, J. F., LI, X. L., LI, Y. D. Synthesis and characterization of nanocrystalline niobates. *Journal of Crystal Growth*, vol. 247, n. 3, p. 419-424, 2003.

SHIGUIHARA, A. L.; Hexaniobato lamelar: Estudos de esfoliação e intercalação. Tese de Doutorado, USP, São Paulo, 2004.

SHIGUIHARA, A. L.; Investigação dos processos de intercalação e esfoliação de hexaniobato lamelar e preparação de materiais híbridos com biopolímeros. Tese de Doutorado, USP, São Paulo, 2010.

ZHANG, T.; ZHAO, K.; YU, J.; JIN, J.; QI, Y.; LI, H.; HOU, X.; LIU, G. Photocatalytic water splitting for hydrogen generation on cubic, orthorhombic, and tetragonal KNbO_3 microcubes. *Nanoscale*, vol. 5, p. 8375 – 8383, 2013.

APÊNDICE B

Espectrometria de absorção molecular na região do UV-Vis do catalisador sintetizado $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$

O espectro de absorção na região UV-Vis para o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$.

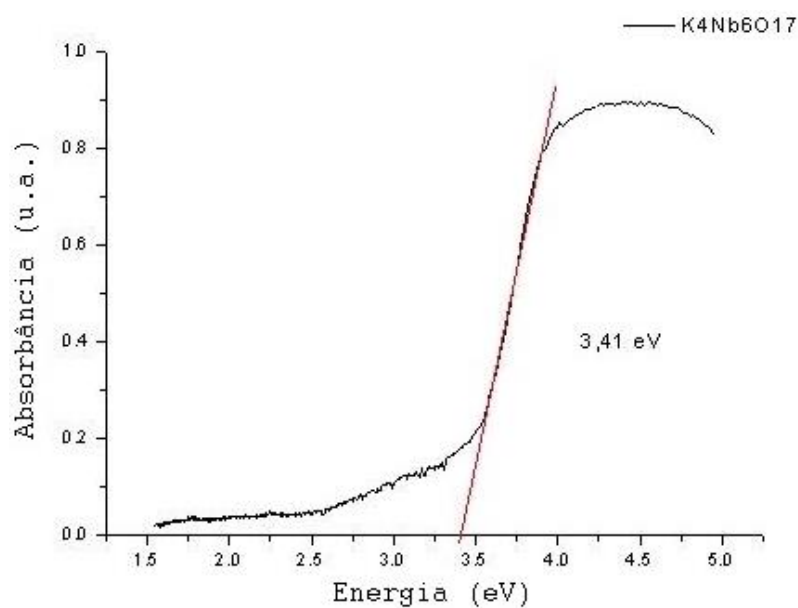


Figura 28 - Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis do catalisador sintetizado $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$.

Analisando o espectro de absorção na região do UV-Vis é possível calcular a energia do *band-gap*, avaliando as transições eletrônicas que modificam o material, a partir do método descrito por Wood e Tauc (1972). A partir da curva de absorção, foi calculado o valor do *band-gap* do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ que é de 3,41 eV (HONÓRIO, 2014; DUARTE, 2014).

DUARTE, T. M. Niobatos de potássio a partir de precursores sintetizados pelo método solvothermal assistido por micro-ondas. Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 2014.

HONÓRIO, L. M. C. $K_4Nb_6O_{17}$ e derivados: Síntese, caracterização e aplicação na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro. Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 2014.

WOOD, D. L.; TAUC, J. S. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, vol. 5, n. 8, p. 3144, 1972.

APÊNDICE C

Espectroscopia Raman do catalisador sintetizado $K_4Nb_6O_{17}$

A principal região dos modos Raman para o $K_4Nb_6O_{17}$ estão abrangidas no intervalo de 200 a 1000 cm^{-1} . Devido às diferenças nas distorções nos octaedros, suas ligações Nb-O apresentam alterações nas frequências do Raman.

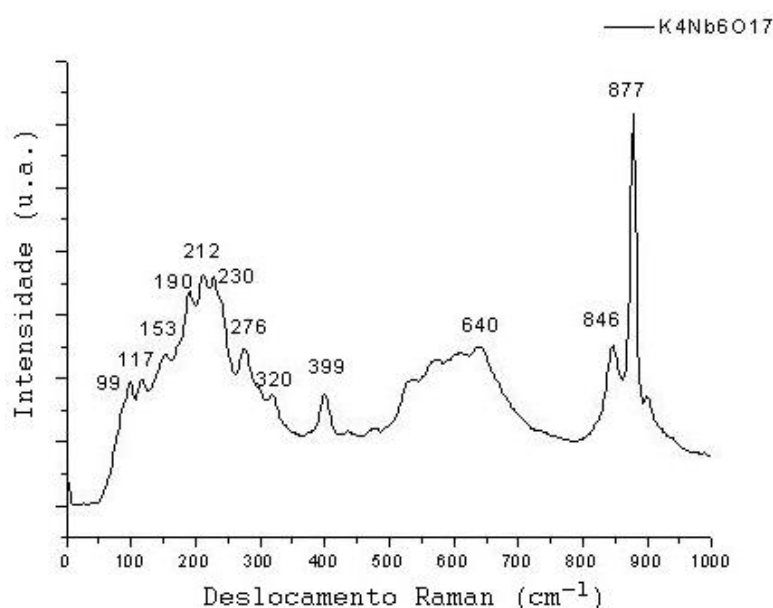


Figura 29 - Espectroscopia Raman do catalisador sintetizado $K_4Nb_6O_{17}$.

Analisando o espectro Raman $K_4Nb_6O_{17}$, as bandas 190, 212, 230, 276, 320 e 399 cm^{-1} correspondem aos modos de ligação característicos da deformação angular das ligações Nb-O-Nb (HONÓRIO, 2014; SHIGUIHARA, 2010). A banda 640 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional de estiramento da ligação Nb-O dos octaedros levemente distorcidos (DUARTE, 2014). As bandas 846 e 877 cm^{-1} correspondem ao modo vibracional de estiramento da ligação Nb-O dos octaedros altamente distorcidos devido ao modo de estiramento simétrico apresentado pela ligação Nb=O terminal (DUARTE, 2014; HONÓRIO, 2014; SHIGUIHARA, 2010).

DUARTE, T. M. Niobatos de potássio a partir de precursores sintetizados pelo método solvothermal assistido por micro-ondas. Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 2014.

HONÓRIO, L. M. C. $K_4Nb_6O_{17}$ e derivados: Síntese, caracterização e aplicação na fotodescoloração do corante remazol amarelo ouro. Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 2014.

SHIGUIHARA, A. L.; Investigação dos processos de intercalação e esfoliação de hexaniobato lamelar e preparação de materiais híbridos com biopolímeros. Tese de Doutorado, USP, São Paulo, 2010.

APÊNDICE D

Difração de raios-X do catalisador sintetizado $K_4Nb_6O_{17}$

A seguir é apresentado o difratograma do $K_4Nb_6O_{17}$.

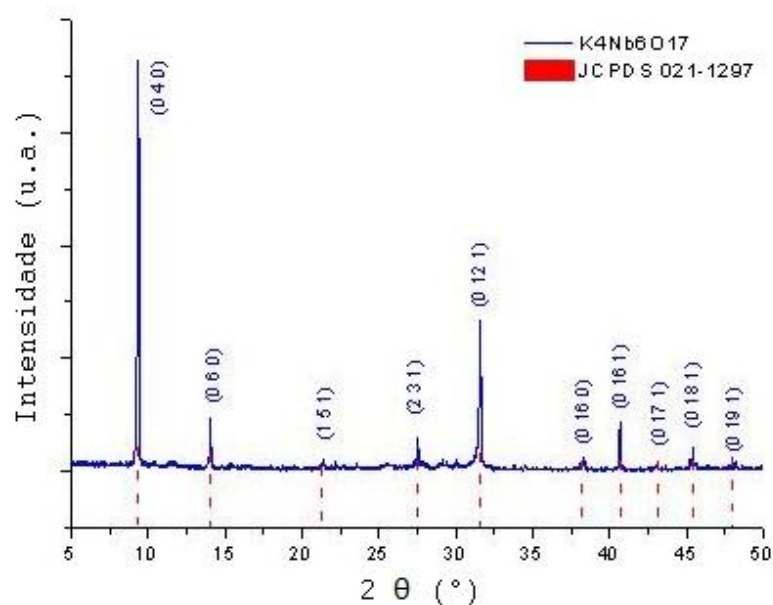


Figura 30 - Difração de raios-X do catalisador sintetizado $K_4Nb_6O_{17}$.

Os valores teóricos foram calculados a partir das fichas cristalográficas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) e os experimentais a partir do difratograma. A Tabela 7 apresenta os parâmetros de rede e o volume da célula unitária para o $K_4Nb_6O_{17}$.

Tabela 7 – Parâmetros de rede e volume de célula unitária para $K_4Nb_6O_{17}$ ortorrômbico.

Dados	Parâmetro de rede			Volume de célula unitária
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Padrão de difração (JCPDS)	7,6	32,3	6,4	1567,0
Dados experimentais	7,5	32,4	6,4	1555,0

Comparando a ficha padrão JCPDS com os dados do difratograma, a síntese do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ foi confirmada com todos os planos de difração indexados. Não foram observadas variações significativas dos parâmetros de rede, mas uma pequena contração do volume da célula unitária em comparação com o padrão foi verificada, possivelmente devido às distorções dos octaedros $[\text{NbO}_6]$ (DUARTE, 2014).

DUARTE, T. M. Niobatos de potássio a partir de precursores sintetizados pelo método solvothermal assistido por micro-ondas. Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 2014.

APÊNDICE E

Análise dos efeitos dos fatores e das interações do planejamento experimental por meio da tabela da ANOVA (Tabela 8). Resultados obtidos pela versão gratuita do *software* Statistica 7.0.

Tabela 8 – Modelo de regressão linear anova do planejamento experimental 2^4 da fotocatalise heterogêneo do TCS.

	Soma quadrática	Grau de liberdade	Quadrado médio	F	p
(1)pH	4744,11	1	4744,110	19,57771	0,001660
(2)Tempo de irradiação	1253,34	1	1253,337	5,17220	0,049022
(3)Potência da lâmpada	3506,71	1	3506,712	14,47129	0,004191
(4)Massa do catalisador	354,66	1	354,663	1,46360	0,257175
1 by 2	150,86	1	150,860	0,62256	0,450382
1 by 3	0,28	1	0,284	0,00117	0,973458
1 by 4	87,84	1	87,844	0,36251	0,561976
2 by 3	1094,12	1	1094,121	4,51515	0,062539
2 by 4	64,20	1	64,200	0,26494	0,619149
3 by 4	323,91	1	323,910	1,33669	0,277385
Erro	2180,90	9	242,322		
Total - soma quadrática	13760,94	19			

Para os fatores pH temos que $F=19,58 > F_{0,95;1;9}=5,12$, tempo de irradiação temos que $F=5,17 > F_{0,95;1;9}=5,12$, potência da lâmpada temos $F=14,47 > F_{0,95;1;9}=5,12$, portanto esses fatores são significativos. Já para o fator massa do catalisador temos que $F=1,46 < F_{0,95;1;9}=5,12$, portanto este fator não é significativo. As interações também não são significativas, pois $F < F_{0,95;1;9}=5,12$.

Pode-se observar que, para os níveis estudados, os fatores pH, tempo de irradiação e potência da lâmpada foram relevantes, visto que o valor do *p-level* foi abaixo de 5%.

APÊNDICE F

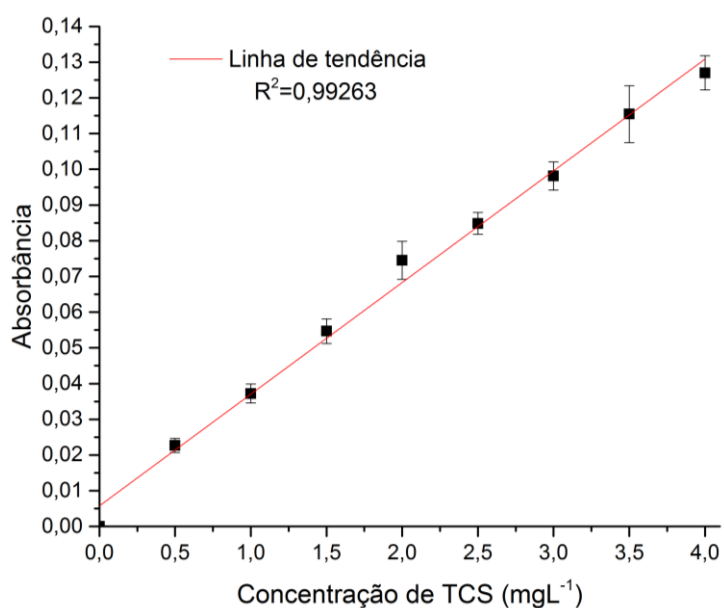


Figura 31 - Curva analítica de soluções de TCS em concentrações de 0,5 a 4,0 mg L⁻¹.

Na Figura 31 pode-se observar a linearidade do método espectrofotométrico pode ser observada pela construção de uma curva analítica, que forneceu resultados de proporcionalidade da absorbância com a concentração da substância em estudo, dentro de uma determinada faixa de aplicação, com coeficiente de correlação igual a 0,99263.