



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Triclosan em águas: determinação por UV-Vis associada a
calibração multivariada e avaliação da fotodegradação**

Isla Marcolino da Silva



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO



Isla Marcolino da Silva (CNPq)

Dissertação apresentada como
requisito para obtenção do título de
Mestra em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.

Orientadora: Prof^a Dr^a Ilda Antonieta Salata Toscano
Coorientadora: Prof^a Dr^a Cláudia de Oliveira Cunha

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586t Silva, Isla Marcolino da.

Triclosan em águas: determinação por UV-Vis associada a calibração multivariada e avaliação da fotodegradação / Isla Marcolino da Silva. - João Pessoa, 2020.
67 f. : il.

Orientação: Ilda Antonieta Salata Toscano Toscano.
Coorientação: Cláudia de Oliveira Cunha Cunha.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. TCS. 2. degradação. 3. água do mar. 4. água de rio.
5. calibração multivariada. 6. sementes de alface. I.
Toscano, Ilda Antonieta Salata Toscano. II. Cunha,
Cláudia de Oliveira Cunha. III. Título.

UFPB/BC

Triclosan em água: determinação por UV-Vis associada à calibração multivariada e avaliação da fotodegradação.

Dissertação de Mestrado apresentada pela aluna Isla Marcolino da Silva e aprovada pela banca examinadora em 20 de fevereiro de 2020.

Ilda A. Toscano

Profa. Dra. Ilda Antonieta Salata Toscano
Orientadora/Presidente

Cláudia de Oliveira Cunha

Profa. Dra. Cláudia de Oliveira Cunha
Examinadora

Elisângela M. R. Rocha

Profa. Dra. Elisângela Maria Rodrigues Rocha
Examinadora

Liliana Lira Pontes

Profa. Dra. Liliana de Fátima Bezerra Lira de Pontes
Examinadora

TÍTULO: Triclosan em águas: determinação por UV-Vis associada a calibração multivariada e avaliação da fotodegradação

AUTORA: Isla Marcolino da Silva

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Ilda Antonieta Salata Toscano

COORDINADORA: Prof^a. Dr^a. Cláudia de Oliveira Cunha

RESUMO

Os contaminantes emergentes são caracterizados como compostos não legislados que apresentam efeitos adversos ao meio ambiente, como também aos seres humanos e se dividem, basicamente, em três grupos: os fármacos, biocidas e pesticidas; e produtos de higiene pessoal (PHP). Os PHP são um importante grupo de contaminantes emergentes, uma vez que são utilizados em larga escala e em todo mundo. Dentre eles, um dos mais utilizados nas fórmulas de PHP, é o Triclosan (TCS), amplamente conhecido por sua função antimicrobiana e por não ser completamente eliminado nas estações de tratamento de esgotos. Devido à utilização do TCS em larga escala e aos possíveis efeitos causados por sua inserção no meio ambiente, o estudo aqui apresentado se propôs a aplicar um tratamento para remoção deste biocida, por meio de fotólise direta otimizada, a partir de planejamentos fatoriais completos, em dois tipos de água: água do mar e de rio. Estes tratamentos foram avaliados em relação a efeitos fitotóxicos com sementes de alface (*Lactuca Sativa*), como organismo teste. A determinação das concentrações do TCS, antes e ao longo dos tratamentos, foi feita com medidas de absorvância em 280nm e os dados tratados com modelos de calibração multivariada por regressão dos componentes principais. A fotodegradação foi observada tanto com utilização de radiação ultravioleta (UVA) quanto de luz solar, combinadas às variáveis dos planejamentos (pH, tempo de exposição e tipo de radiação). Os tratamentos feitos a partir dos planejamentos se mostraram mais eficientes, uma vez que todas as variáveis analisadas se mostraram significantes, com média de remoção de 90%, quando comparados ao processo de fotólise apenas com luz UVA e luz solar. Os testes de fitotoxicidade indicaram que o TCS a uma concentração de 1mg L^{-1} , antes da fotólise, inibiu em 27% o crescimento relativo da radícula da semente de alface. Quando as sementes foram expostas às soluções resultantes dos tratamentos da água do rio, não foi observado alteração no crescimento das radículas. Com a água do mar, não houve germinação, muito provavelmente, devido à alta concentração de sais. Estes dados indicam que a fotodegradação não promoveu a geração de produtos mais tóxicos que o TCS. Os modelos de calibração multivariada desenvolvidos e validados mostraram ser eficientes na determinação da concentração de TCS em água do mar e de rio, sendo uma alternativa de análise aos métodos convencionais.

PALAVRAS-CHAVES: TCS; degradação; água do mar; água de rio, calibração multivariada, sementes de alface

TÍTULO: Triclosan in water: determination by UV-Vis associated with multivariate calibration and evaluation of photodegradation

AUTORA: Isla Marcolino da Silva

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Ilda Antonieta Salata Toscano

COORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Cláudia de Oliveira Cunha

ABSTRACT

Emerging contaminants are characterized as non-legislated compounds that have adverse effects on the environment, as well as on humans and are basically divided into three groups: drugs, biocides and pesticides; and personal care products (PHP). PHP is an important group of emerging contaminants, since it is used on a large scale and worldwide. Among them, one of the most used in PHP formulas, is Triclosan (TCS), widely known for its antimicrobial function and for not being completely eliminated in sewage treatment plants. Due to the large-scale use of TCS and the possible effects caused by its insertion in the environment, the study presented here proposed to apply a treatment for the removal of this biocide, through optimized direct photolysis, based on complete factorial plans, on seawater and river. These treatments were evaluated through phytotoxic effects with lettuce seeds (*Lactuca Sativa*), as a test organism. The determination of TCS concentrations, was carried out by UV absorbance measurements at 280nm and the data treated with multivariate calibration models by regression of the principal components. Photodegradation using both ultraviolet radiation (UVA) and sunlight, combined with planning variables (pH, exposure time and type of radiation) was observed. The treatments made from the factorial design showed to be more efficient when compared to the process of direct photolysis only with UVA light and sunlight, since all the variables analyzed were significant. Phytotoxicity tests indicated that TCS at a concentration of 1mg L⁻¹, without photolysis inhibited the relative growth of lettuce seed root by 27%. When the seeds were exposed to the solutions resulting from river water treatments, there was no change in root growth. Assays with seawater, there was no germination, probably due to the high salt concentration. These data indicate that there was no generation of phytotoxic products after photodegradation. The multivariate calibration models developed and validated for TCS samples in sea and river water allowed the construction of calibration models by regression of the main components, being an alternative of analysis to conventional methods.

KEYWORDS: TCS; degradation; sea water; river water; multivariate calibration; lettuce seeds.

DEDICATÓRIA

*Ao meu pai: José Waldemir (in memoriam)
que mesmo ausente neste plano espiritual
se faz presente na minha vida.
À minha mãe: Rejane por todo apoio nos
estudos e por todos esforços para sempre
me oferecer o melhor que pôde.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, do recomeço e pela inteligência emocional para lidar com as adversidades que surgem no decorrer da minha passagem por essa dimensão.

Às mulheres da minha vida! Minha mãe, minha avó Dôra e minha tia Val por todo amor, carinho e dedicação. Em especial, a minha avó Dôra que não está mais entre nós. Eu não seria metade do que sou sem a sua mão no meu caminho.

À toda minha família, Santina e Marcolino, por todos os momentos felizes e de aprendizado.

À minha orientadora Ilda, que muito contribuiu para que hoje eu tenha uma concepção do que é ser uma professora-pesquisadora. Exemplo de profissional, sempre muito educada, ética, nos tratando como seres humanos conscientes e que entraram em uma pós-graduação querendo expandir a experiência adquirida na graduação e/ou mercado de trabalho.

À minha coorientadora Cláudia que durante todo o decorrer do projeto esteve super presente em cada passo, sempre me orientando, dando sugestões, puxando a orelha com o jeitinho dela e me acalmando nos momentos de estresses. Nossas reuniões foram primordiais quando surgia algum erro.

Aos amigos e amigas LEQIAN@S, Kelvin, Jaqueline, Herbert e Kátiusca, que juntos formamos esta família. Que brinca, se desentende, conforta, chora, inspira, rói junto, cria playlists “sofrência”, come, come, come, entre outros. E a mais recente lequiana e também melhor surpresa do ano, Isabela, por chegar me tirando da zona de conforto e me mostrando um mundo com muito mais possibilidades. Me fazendo acreditar ainda mais nas pessoas e nas coisas boas da vida! Obrigada por me permitir ficar ao seu lado durante todo esse processo. A todos e todas do LEQA, quero dizer que descobri dois pontos bons no mestrado: sair Mestra e ter construído tudo isso com vocês.

À todas as minhas amigas por todos momentos relax, de sorrisos sinceros e companheirismo longe do furacão que é o DQ! Marília, Dany, Laiz, Monara, Gabi e Rayssa.

À todas as professoras e professores do DQ que contribuíram de forma direta ou indireta para esta pesquisa.

A Levi por toda paciência e ensinamentos com o MatLab e Quimiometria.

Ao CNPq, pelo incentivo e bolsa concedida.

Muito obrigada!

LISTA DE FIGURAS

Figura 01-	Principais rotas de entrada dos contaminantes emergentes ao meio ambiente.....	15
Figura 02-	Estrutura química do TCS.....	16
Figura 03-	Esquema do tratamento de esgoto por lodo ativado.....	20
Figura 04-	Mecanismo proposto de fotólise para o TCS.....	23
Figura 05-	Esquema de um processo de calibração.....	26
Figura 06-	Vista aérea do ponto de coleta da água do rio Cuiá.....	30
Figura 07-	Vista aérea do ponto de coleta da água na Praia de Cabo Branco.....	30
Figura 08-	Câmara de irradiação equipado com lâmpadas UVA.....	36
Figura 09-	Curvas analíticas para as soluções de TCS em água de mar, de rio e destilada.....	39
Figura 10-	Degradação do TCS em função do tempo de irradiação UVA. Condições: [TCS]= 3mg L ⁻¹ em água destilada, 60w de potência e pH 5,5.....	41
Figura 11-	Gráficos de Pareto com as variáveis pH, potência e tempo de exposição na degradação das amostras: a) água do mar; b) água do rio, sob irradiação de luz UVA.....	43
Figura 12-	Gráficos de Pareto com as variáveis pH, dose energética e tempo de exposição na degradação das amostras: a) água do mar; b) água do rio, sob irradiação de luz solar.....	47
Figura 13-	Degradação do TCS em função da concentração e do tempo de exposição das amostras a) água do mar; b) do Rio Cuiá, sob irradiação de luz solar.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 01-	Concentração das amostras utilizadas nos conjuntos de calibração para o TCS preparado em água do mar e em água do rio.....	32
Tabela 02-	Concentração das amostras utilizadas nos conjuntos de validação para o TCS preparado em água do mar e em água do rio	32
Tabela 03-	Equações para figuras de mérito em calibração multivariada.....	33
Tabela 04-	Planejamento experimental 2^3 com utilização de luz UVA para fotodegradação do TCS.....	34
Tabela 05-	Planejamento experimental 2^3 com utilização de luz solar para degradação e fotodegradação do TCS.....	35
Tabela 06-	Caracterização das amostras a partir de parâmetros físico-químicos.....	36
Tabela 07-	Sumarização das figuras de mérito geradas na validação do método PCR para determinação de TCS em águas.....	40
Tabela 08-	Degradação do TCS com a aplicação do planejamento fatorial completo 2^3 com irradiação de luz UVA, em água do mar (AM) e água de rio (AR).....	42
Tabela 09-	Resultado do planejamento 2^3 da degradação do TCS água do mar e água de rio com e sem a irradiação de luz solar.....	46
Tabela 10-	DQO ($\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$) em função da degradação (%) do TCS em água do mar irradiado sob luz artificial e luz solar, respectivamente.....	49
Tabela 11-	DQO ($\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$) em função da % de degradação do TCS em água de rio irradiado sob luz UVA e luz solar.....	50
Tabela 12-	Resultados da fitotoxicidade (%) do TCS em sementes de <i>Lactuca Sativa</i> após fotodegradação do TCS 1 mg L^{-1} na água do rio, sob radiação UVA e solar.....	54

SUMÁRIO

1	Introdução.....	12
2	Objetivos.....	13
2.1	Objetivo geral.....	13
2.2	Objetivos específicos	13
3	Fundamentação teórica.....	14
3.1	Contaminantes emergentes.....	14
3.1.1	Triclosan.....	16
3.2	Toxicidade do Triclosan.....	18
3.3	Águas e efluentes.....	19
3.4	Tratamento de efluentes.....	20
3.4.1	Fotodegradação.....	21
3.5	Degradação do triclosan através de fotólise.....	22
3.6	Técnicas de determinação de triclosan.....	24
3.7	Determinação de TCS por calibração multivariada.....	25
3.8	Planejamento Experimental.....	28
4	Materiais e Métodos.....	29
4.1	Reagentes e soluções.....	29
4.2	Coleta das amostras de água.....	29
4.3	Caracterização das amostras de água doce e água do mar (pH, Demanda Química de Oxigênio, Sólidos Totais Dissolvidos e Salinidade)	30
4.4	Curvas analíticas.....	31
4.5	Calibração Multivariada.....	31
4.6	Planejamento experimental.....	34
4.7	Experimentos de fotodegradação.....	35
4.7.1	Sistemas de reação com lâmpadas UVA e luz solar.....	35

4.8	Estudo cinético.....	36
4.9	Testes de toxicidade.....	37
5	Resultados e discussão.....	38
5.1	Caracterização das amostras de água doce e água do mar.....	38
5.2	Curvas analíticas.....	38
5.3	Modelo de calibração multivariada para determinação do TCS em águas...	39
5.4	Fotodegradação.....	41
5.4.1	Fotólise com luz UVA.....	41
5.5	Experimentos de fotodegradação com luz UVA.....	42
5.6	Experimentos de fotodegradação com luz solar.....	45
5.6.1	Fotodegradação x DQO.....	49
5.7	Estudo cinético.....	51
5.8	Estudo de fitotoxicidade do TCS em amostras de água de rio.....	53
6	Conclusões.....	56
	Referências.....	57

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas centenas de compostos, como fármacos, pesticidas, produtos de higiene pessoal, drogas de abuso, entre outros, ganharam destaque e vêm sendo objeto de estudo de pesquisadores ao redor do mundo, visto que muitos destes compostos são considerados contaminantes emergentes (GEISSEN *et al*, 2015; GROSSELI; 2016). Os contaminantes emergentes são compostos que ainda não são legislados e apresentam efeitos adversos não apenas em seres humanos, como também, ao meio ambiente (YUEH e TUKEY, 2016).

São diversas as rotas de entradas dos contaminantes emergentes no meio ambiente, e as Estações de Tratamento de Água (ETA) e de Esgotos (ETE) são consideradas as maiores contribuintes, uma vez que principalmente as ETE's aplicam o tratamento convencional com lodo ativado que é ineficiente na remoção total destes contaminantes. A detecção de contaminantes emergentes em diferentes tipos de águas e efluentes é uma preocupação crescente, visto que desequilibra toda biota do sistema aquático. Comumente são detectados em níveis de concentração que variam de nanogramas a microgramas por litro (THOMAIDI *et al*, 2017).

Os contaminantes emergentes são divididos em 3 classes, dentre elas os produtos de higiene pessoal, na qual destaca-se o antimicrobiano Triclosan (TCS) que é utilizado na formulação de uma ampla variedade de produtos como creme dental, sabonetes, enxaguante bucal, entre outros (DHILON *et al*, 2015).

O TCS também é considerado um desregulador endócrino e sua crescente presença em recursos hídricos tem atraído a atenção de estudiosos, que detectaram o biocida em urina humana (BENNY *et al*, 2014), leite materno (AZZOUS *et al*, 2016; YIN *et al*, 2015) e em matrizes ambientais (SANTOS *et al*, 2016). O potencial de bioacumulação em tecidos gordurosos e a toxicidade em organismos aquáticos têm sido motivo de preocupação para a saúde humana e ambiental (OLANIYAN *et al*, 2016).

Devido a utilização crescente do TCS e aos possíveis efeitos causados por sua inserção no meio ambiente, este trabalho foi uma proposta de aplicar uma técnica alternativa de remoção do TCS sem a geração de subprodutos tóxicos, em sistemas aquáticos, por meio do processo de fotodegradação, como também propor metodologias alternativas a partir da calibração multivariada para determinação do TCS em água do mar e água de rio.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a degradação fotoquímica do TCS em águas de rio e de mar a partir de diferentes fontes de radiação, bem como desenvolver uma metodologia alternativa para determinação do TCS utilizando espectroscopia ultravioleta e calibração multivariada.

2.2 Objetivos específicos

- Construir e validar o modelo de calibração multivariada para determinação do TCS;
- Aplicar planejamento fatorial 2^3 como ferramenta na otimização dos processos de fotodegradação;
- Avaliar a fotodegradação do TCS em água doce e em água do mar;
- Realizar um estudo cinético da fotodegradação do TCS nestas matrizes ambientais;
- Analisar o efeito toxicológico do TCS sobre sementes de alface *Lactuca sativa* antes e após a fotodegradação.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Contaminantes emergentes

Os contaminantes emergentes são compostos ainda não legislados que têm sido identificados em diferentes matrizes ambientais, como água, solo e ar, embora predominantemente a razão da sua origem seja antrópica, também pode ser de forma natural. Em matrizes aquáticas, as concentrações em que esses contaminantes são detectados estão na ordem de nanograma a picograma por litro, tornando mais dificultosa a análise dos riscos (MONTANGNER *et al*, 2017).

Tais contaminantes se dividem, basicamente, em três grupos: os fármacos; biocidas e pesticidas; e produtos de higiene pessoal. A presença de fármacos em água acarretou em preocupações devido aos seus efeitos endócrinos que podem atingir adversamente tanto os seres humanos como a fauna. O uso em larga escala também contribuiu para sua presença em águas superficiais, subterrâneas, residuais e águas pluviais de escoamento em áreas urbanas (LIU *et al*, 2015).

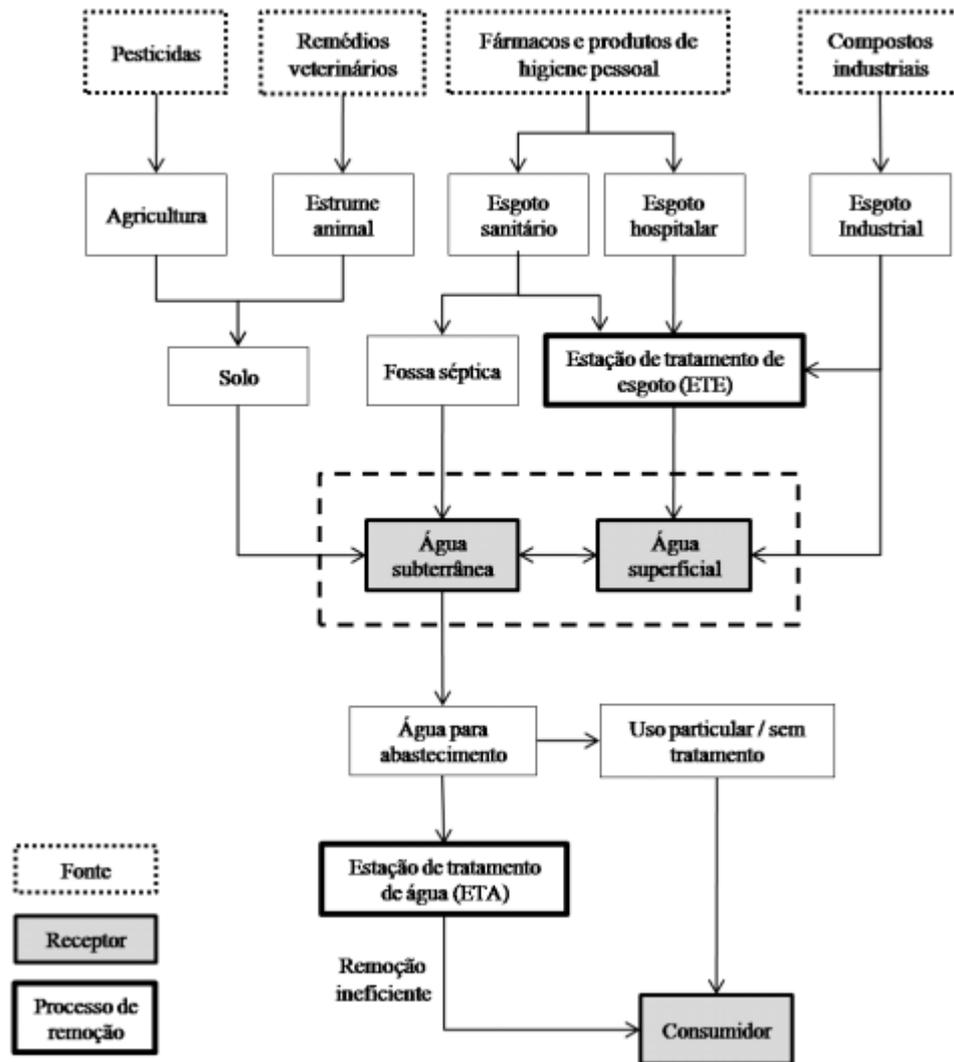
Os perigos da presença dos antibióticos, biocidas e pesticidas em ecossistemas estão relacionados com o desenvolvimento de resistência bacteriana do meio, como também o efeito prejudicial na biodegradação de materiais vegetais, interrompendo a cadeia alimentar primária nos ecossistemas aquáticos (ZHANG *et al*, 2015; JAGINI *et al*, 2019). Tanto os pesticidas como biocidas durante períodos de chuvas são incorporados nas águas superficiais e subterrâneas em razão do escoamento de águas pluviais (GAO *et al*, 2015; GROMAIRE *et al*, 2015).

Os produtos de higiene pessoal (PHP) são um importante grupo de contaminantes emergentes, uma vez que são utilizados em larga escala e em todo mundo. São produtos químicos utilizados no dia a dia, como repelentes de insetos, creme dental, enxaguante bucal, fragrâncias de perfumes, antifúngicos, entre outros. A sua inserção no meio ambiente se dá em sua forma inalterada ou na forma de metabólitos e sua detecção em ambientes aquáticos tem crescido no decorrer dos anos (MARGOT *et al*, 2015)

As rotas de entrada dos contaminantes emergentes ao meio ambiente são complexas, e as atividades antrópicas são os principais contribuintes para introdução desses produtos destacando os efluentes das estações de tratamento de água (ETA) e de esgoto (ETE) (GROSSELI, 2016). A Figura 01 apresenta as principais entradas

dos contaminantes emergentes no meio ambiente.

Figura 01 – Principais rotas de entrada dos contaminantes emergentes ao meio ambiente



Fonte: GROSSELI, 2016

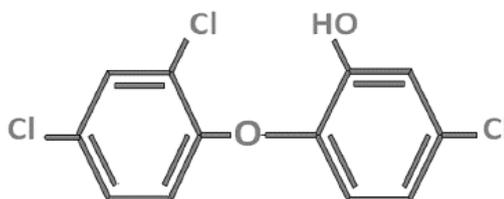
Ao consumir um fármaco ou fazer uso de produtos de higiene, essas substâncias serão absorvidas e posteriormente excretadas pelo corpo por meio de urina, fezes ou suor na sua forma neutra ou na sua forma de metabólitos. Como as ETE's recebem os despejos sanitários, se tornam fontes emissoras no ambiente aquático, visto que o tratamento convencional aplicado nessas estações não é voltado para a remoção de micropoluentes. Alguns estudos dissertam sobre potencial bioacumulador desses micropoluentes em invertebrados e outros organismos da cadeia alimentar aquática, e conseqüentemente em humanos (ANNAMALAI e

NAMASIVAYAM, 2015; RUHÍ, 2015). Dentre os estudos de detecção de contaminantes já existentes, vários relatam a presença destes em água de rio, água do mar, água de abastecimento, entre outros (EBELE *et al*, 2017; CAMPANHA *et al*, 2015).

3.1.1. Triclosan

Segundo a Associação Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA (2016), o Triclosan (TCS) é classificado como produto de higiene pessoal do tipo antimicrobiano ou antisséptico. O TCS é o um hidrocarboneto aromático halogenado com grupo fenol e átomos de cloro substituídos de fórmula molecular $C_{12}H_7Cl_3O_2$, com propriedades antibióticas e antimicóticas (Figura 02). Esta estrutura confere propriedades químicas relacionadas a compostos tóxicos como bisfenol A e dioxinas (DING *et al*, 2015).

Figura 02 – Estrutura química do TCS



Fonte: Adaptado de DHILON *et al*, 2015

O TCS é um dos contaminantes emergentes mais difundidos nos produtos de higiene pessoal e por isso amplamente utilizado, trata-se do antimicrobiano mais empregado nas formulações de creme dental, shampoo, sabonetes, entres outros. Portanto, comum a detecção em efluentes sanitários ($>3 \mu\text{g.L}^{-1}$) assim como em águas superficiais ($< 2,3 \mu\text{g L}^{-1}$) (KLEYWEGT *et al*, 2016). Como os produtos de higiene pessoal que possuem o TCS em sua fórmula são utilizados em partes externas do corpo humano, o TCS geralmente não sofre alteração metabólica (DHILLON *et al*, 2015). Devido à baixa solubilidade e alta adsorção do TCS em sólidos, o tratamento convencional aplicado nas ETA's remove até 99% do efluente (GROSSELI, 2014).

Diferente do que ocorre nas ETA's, o tratamento aplicado nas ETE's não possui

tamanha eficiência na degradação do TCS, removendo percentuais entre 25 a 75%; por isso concentrações de TCS têm sido encontradas nesses efluentes (SINGER *et al.*, 2002). Por conta dessa remoção parcial do TCS durante o tratamento, as ETE's são consideradas uma das principais fontes emissoras de contaminantes emergentes no meio ambiente (GROSSELI, 2016).

THOMAIDI *et al* (2017) ao avaliar os riscos ambientais do TCS em efluentes de ETE's em países da Europa, relataram concentrações médias entre 2,2 e 47.800 ng L⁻¹, sendo os maiores valores detectados em ETE's de tratamento primário. As concentrações detectadas em ETE's que utilizam tratamento secundário e terciário foram menores, no entanto, o estudo não relata quais são tais tratamentos. Roberts *et al* (2016) detectaram fármacos e produtos de higiene pessoal, dentre eles o TCS, na maior ETE da Austrália e avaliaram a influência desses efluentes em um dos maiores rios australiano durante vazões de alto e baixo fluxo. Concluíram que a remoção desses poluentes depende tanto do tratamento utilizado quanto da estrutura química dos mesmos como também da estação do ano. O estudo relata, ainda, que tanto em períodos de estiagem, quanto em períodos chuvosos as concentrações desses poluentes são encontradas, embora em menor concentração dada a diluição ocasionada pela chuva.

Em outro estudo, Chen *et al* (2015) ao investigarem o acúmulo de TCS nos sedimentos superficiais próximos aos emissários das cinco principais ETE's da cidade de Nanjing - China e avaliarem seu potencial risco ecológico, observaram que o TCS pode acumular nos sedimentos próximos destas estações, com alta concentração, concluindo que os sedimentos contaminados podem liberar TCS regularmente para o ambiente aquático.

Em âmbito nacional, Montagner *et al* (2014) ao determinar cafeína e TCS em águas de diferentes rios do Estado de São Paulo, constatou uma variação na concentração de 2,2 a 66 ng L⁻¹, enquanto a cafeína variou de 20 a 42000 ng L⁻¹. Campanha *et al* (2015) ao avaliarem o rio Monjolinho em São Carlos – SP durante três anos, identificaram a presença dos fármacos paracetamol, naproxeno, atenolol, propranolol, ibuprofeno, cafeína e carbamazepina, e como produto de higiene pessoal triclosan. Segundo esse mesmo estudo, a principal fonte poluidora é o efluente gerado pela ETE Monjolinho. Ao longo do rio, a área que recebe o efluente tratado apresentou as maiores concentrações de contaminantes e alterações nos parâmetros físico-químicos.

3.2 Toxicidade do Triclosan

Diversos estudos têm avaliado a toxicidade do TCS e seus subprodutos, devido ao alto potencial tóxico, principalmente das dioxinas. Mezcua et al (2004) ao utilizarem a fotodegradação com luz solar em amostras de TCS tanto sintéticas quanto naturais, observaram a geração de subprodutos com elevada toxicidade.

Diversos microorganismos vêm sendo utilizados como organismo teste, afim de verificar a toxicidade do TCS em diferentes ecossistemas, como matrizes de água residual, água do mar, água de rio, entre outros. Cortez (2018) utilizou o molusco bivalve *Perna perna* como organismo teste para o TCS com a finalidade de realizar uma avaliação do risco ambiental. Os resultados apontaram risco variando de baixo a alto dentre os parâmetros analisados. Este estudo ressalta também a influência da introdução de diferentes fármacos nas zonas costeiras via efluente doméstico. Drury et al (2013) relataram que a urbanização está diretamente relacionada com níveis mais altos de TCS nos sedimentos de rios em Chicago e que esse aumento na taxa afetou as comunidades bacterianas nativas, modificando a taxonomia com um grande aumento na abundância relativa de cianobactérias e mortes de algas. Rowett et al (2016) estudaram o impacto natural e antropogênico do carbono orgânico dissolvido, pH e a toxicidade do TCS no crustáceo *Gammarus pulex* e detectaram uma alta taxa de toxicidade, cerca de 70% de mortandade.

As pesquisas mostram que a exposição ao TCS pode levar a uma série de consequências negativas, como alterações tireoidianas, problemas endócrinos, distúrbios do desenvolvimento, carcinogênese hepática, baixa da força muscular, entre outros. Em ratos os pesquisadores demonstraram conclusivamente que a TCS exerce propriedades cancerígenas, potencialmente promovendo proliferação celular compensatória e fibrogênese (WEATHERLY e GOSSE, 2017).

Devido a inserção do TCS no meio ambiente, como também a exposição de seres humanos aos produtos que possuem o TCS em sua fórmula, diversos estudos estão voltados aos efeitos do TCS ao corpo humano. Uma pesquisa recente na China sobre a exposição da população ao TCS e Triclocarban, mostrou que 80% dos 209 participantes testados apresentaram detecção de TCS na urina (YIN et al, 2015). Weiss et al (2015), no Canadá, constataram TCS em 87% das amostras de urina de 80 mulheres grávidas saudáveis. Dentre os anos 2007 e 2009, um estudo de

biomonitoramento com mães grávidas em Nova York encontraram TCS em 100% das 181 amostras e em sangue do cordão umbilical em 51% das amostras (PYCKE *et al* 2014).

3.3 Águas e efluentes

A água é um recurso fundamental para existência da vida, como também apresenta diversas funções no transporte de espécies entre os compartimentos litosfera, hidrosfera e atmosfera durante o ciclo hidrológico. No entanto, possui em termos territoriais distribuição muito irregular. Pesquisadores acreditam que em alguns anos, ocorrerá no mundo uma crise como a de petróleo, em 1973, por conta da disponibilidade de água em boa qualidade (DECOSTE, 2015).

No Brasil, o Ministério do Meio Ambiente em 1982, a partir da Lei nº 6.938/81 criou o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, que é o órgão público responsável por criar e monitorar a implementação de políticas públicas para preservação dos recursos ambientais, como a água. Por meio da Resolução nº 357 de 2005, complementada pela de nº 430 de 2011, discorre a respeito da classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, como também estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

De modo geral, efluentes são resíduos gerados em processos sejam industriais ou em redes de esgotos. O lançamento de efluentes em corpos hídricos podem alterar toda biota aquática, logo se faz necessário analisar suas características para designar o tratamento mais adequado, bem como identificar a fonte poluidora (ARAÚJO, 2018).

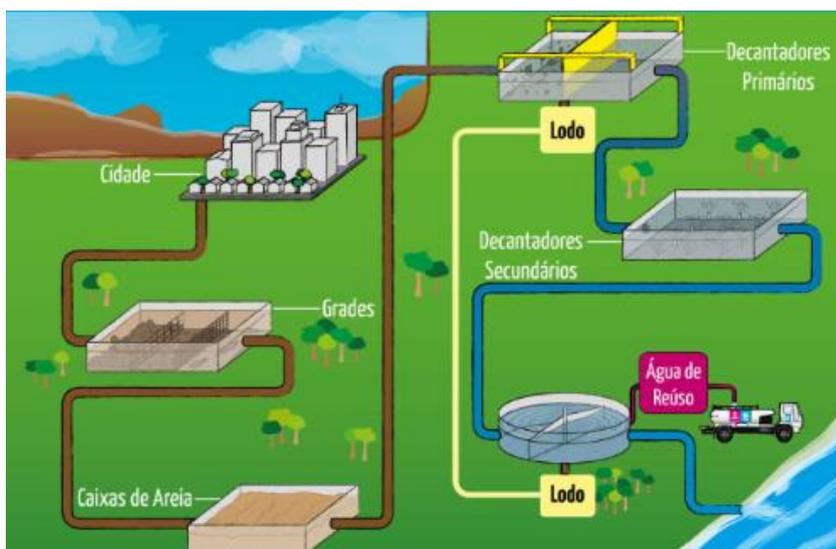
Os documentos oficiais do CONAMA não fazem referência a classificação ou políticas de preservação da água do mar. A atenção dos órgãos legisladores está voltada para águas destinadas ao consumo e produção de energia. Contudo, com o avanço da urbanização nas áreas litorâneas, atividades turísticas e econômicas ocorreram impactos aos ambientes das Zonas Costeiras (TOSIN *et al*, 2013). A previsão de tutela das águas do mar ainda é bastante discutido, uma vez que dentre os documentos oficiais existentes nenhum impele a qualidade da água do mar. De forma geral, a Lei de Crimes Ambientais (Lei nº 9.605/95) considera crime, em seu art. 54, a poluição de qualquer natureza em níveis tais que possam resultar em danos à saúde humana, ou que provoque a morte de animais ou a destruição da flora, como

também lançar nas praias resíduos poluentes contrários a lei ou com os regulamentos administrativos.

3.4 Tratamento de efluentes

O sistema convencional de tratamento e coleta de esgoto mais utilizado no âmbito nacional é o sistema de lodo ativado, composto por diversas fases como gradeamento, caixas de areia, decantadores primários que grosseiramente separa a água de outros materiais, decantadores secundários e recirculação do lodo para redução da matéria orgânica, como podemos observar na Figura 03.

Figura 03 – Esquema do tratamento de esgoto por lodo ativado



Fonte: SABESP, 2019

O tratamento por lodo ativado tem como objetivo a redução de matéria orgânica e apresenta uma eficiência de 90%. No entanto, como em termos legais não existe regulamentação de remoção para o grande espectro de poluentes orgânicos que as ETE's recebem, a zona de saída das estações é repleta de uma mistura de poluentes que são despejados nos rios, ou mesmo em emissários que desembocam no mar.

O tratamento aplicado nas ETEs, geralmente, se divide em quatro fases:

- Tratamento preliminar de efluentes - remove de sólidos grosseiros e areia com a finalidade de proteger as bombas e tubulações do processo

de abrasão e obstrução;

- Tratamento primário – remove sólidos sedimentáveis suspensos, óleos, graxas e certa quantidade de matéria orgânica suspensa;
- Tratamento secundário - oxidação da matéria orgânica dissolvida e em suspensão, bem como geração de lodo;
- Tratamento terciário – o principal objetivo deste tratamento é remover poluentes específicos, como compostos orgânicos dissolvidos, metais tóxicos, fosfatos, entre outros. Essa remoção pode ser feita com carvão ativo e/ou carvão vegetal (CAVALCANTI, 2016).

3.4.1 Fotodegradação

Uma vez que os sistemas de tratamentos aplicados nas ETE's não removem os poluentes emergentes, se faz necessário a adição de um tratamento terciário. A utilização de lâmpadas ultravioleta (UV) na desinfecção de águas e efluentes domésticos e industriais pode ser uma alternativa, uma vez que não gera resíduos tóxicos e é considerado um método eficiente na inativação de bactérias, de fácil utilização e seguro para o operador (TINOCO, 2011).

Os custos relacionados aos tratamentos com lâmpadas UV dependem da dimensão do que se pretende tratar, entretanto apresenta como vantagem a não necessidade de soluções químicas em sua aplicação, o tratamento é imediato e pode ser automatizado (CHEIS, 2013). A aplicação de lâmpadas UV para fotodegradar poluentes orgânicos é objeto de estudo de diversos pesquisadores (YUVAL *et al*, 2017; CHEN *et al*, 2016; YU *et al*, 2015).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (2006), desde 1985 cerca de 500 a 600 estações de tratamentos foram instaladas com o sistema de luz artificial na Suíça e Áustria. Após estudos comprovarem o surgimento de subprodutos com a etapa de cloração, outros países como Noruega e Holanda incluíram as lâmpadas UV nos primeiros reatores de tratamento de água. Kovacic *et al* (2016) ao analisarem o uso de lâmpadas UVC e UVA na fotodegradação de diclofenaco em água, observaram uma redução significativa da toxicidade, especialmente no caso da radiação UV-A após a degradação completa do diclofenaco, como também os subprodutos gerados apresentaram baixo potencial de

bioacumulação em comparação com o analito inicial. Yu *et al* (2015) estudaram os mecanismos de ação e a formação de produtos do hexabromociclododecano, que é um contaminante emergente, sob irradiação de luz UVC e detectaram degradação de 85% por fotólise direta promovida pela formação de radicais hidroxilas e oxigênio singlete durante o experimento.

A utilização de luz solar na fotodegradação de compostos orgânicos também têm sido alvo de estudos, visto que sua aplicação apresenta maior custo benefício quando comparada aos sistemas que possuem irradiação artificial instaladas. Philippe *et al* (2016) avaliaram a remoção e desinfecção de contaminantes emergentes em águas residuais utilizando um sistema com irradiação solar em grande escala e concluíram que mesmo em matrizes complexas de água com íons e matéria orgânica, o processo é capaz de remover simultaneamente poluentes raramente degradados em estações de tratamento de águas residuais, como a carbamazepina, por exemplo. Martinez-Zapata *et al* (2013) pesquisaram a respeito da fotodegradação dos desreguladores endócrinos, TCS e 4n-nonilfenol, utilizando irradiação solar, soluções de Fe (III) e observaram que após 19 horas de irradiação em pH ácido a degradação atingiu 52%.

3.5 Degradação do triclosan através de fotólise

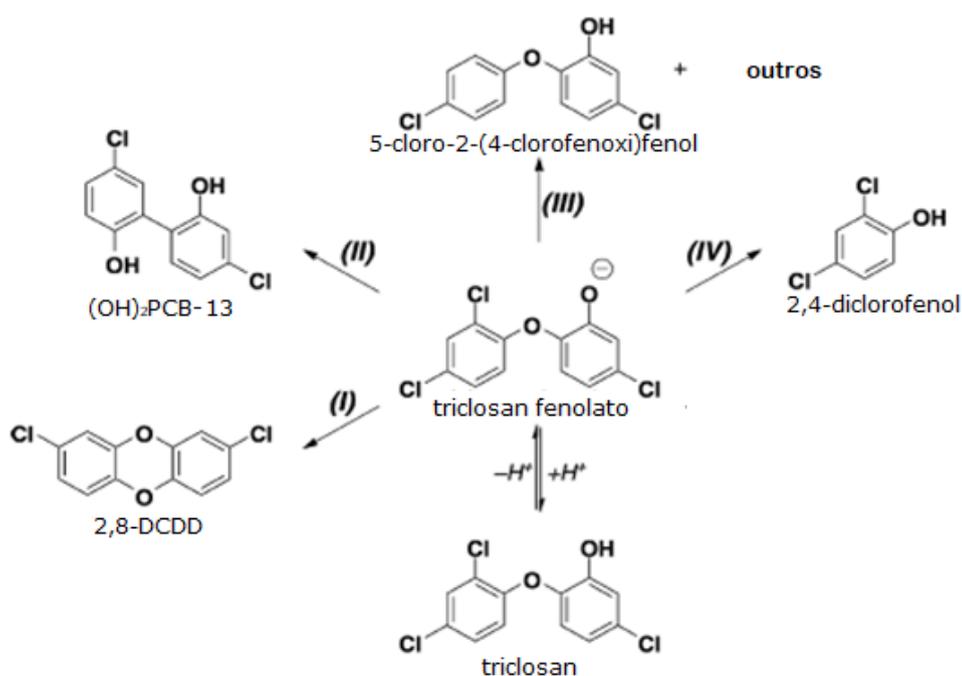
Estudos mostram que a fotólise tem potencial para atuar como tratamento alternativo para remoção de diversos contaminantes orgânicos, dentre eles o TCS (LI *et al*, 2015; CARLSON *et al*, 2015) . Porém, uma das desvantagens é a formação de intermediários nocivos (SILVA, 2017). Yuval *et al* (2017) investigaram o potencial da utilização de lâmpadas UV-C para melhorar a remoção de micropoluentes, dentre eles o TCS devido a sua baixa biodegradabilidade, e observaram que degradação do TCS é devido principalmente à oxidação por radicais hidroxilas gerados na fotólise direta. Identificaram também a formação de três subprodutos durante a degradação, sendo eles: 2,8-diclorodibenzo-p-dioxina, 5-cloro-2-(4-clorofenoxi) fenol e 2-hidroxi-8-clorodibenzodioxina. Melnikov *et al* (2016) ao avaliarem modelos preditivos para estimativa da toxicidade aquática aguda de produtos químicos orgânicos, concluíram que o 5-cloro-2-(4-clorofenoxi) apresenta toxicidade similar ao TCS. Quanto a 2-hidroxi-8-clorodibenzodioxina a literatura não apresenta muitos dados a respeito dos

efeitos ao meio ambiente, no entanto ambas são classificadas muito tóxicas para os organismos aquáticos com efeitos duradouros (ECHA, 2017).

A dioxina 2,8-diclorodibenzo-p-dioxina (2,8-DCDD) também foi verificada por outros pesquisadores, como Wong-Whan-Chung *et al* (2007) que ao analisarem o comportamento fotoquímico do TCS em soluções aquosas, identificaram que o aumento do pH aumenta a cinética da fotólise e favorece a formação da 2,8-DCDD. Chen *et al* (2016) também verificaram a formação da 2,8-DCDD durante a fotólise direta do TCS, ressaltaram que essa fototransformação é lenta tanto por fotólise direta quanto indireta, e que a presença de matéria orgânica pode inibir a formação de 2,8-DCDD em águas naturais. A eficiência da fotólise depende do substrato que será tratado e quando combinada com variáveis como pH, matéria orgânica e/ou soluções oxidantes pode ser um método promissor para complementar o processo de remoção de contaminantes emergentes, incluindo o TCS (CHEN *et al*, 2016)

Devido a absorção da luz na região UV, o triclosan é fotoquimicamente lábil na forma de fenolato e degrada rápido, com isso produz uma variedade de produtos (Figura 04).

Figura 04 - Mecanismo proposto de fotólise para o TCS



Fonte: adaptado de Kliegman *et al* (2013)

Na Figura 04 está um mecanismo de formação de dioxinas e fenolatos intermediários após a fotodegradação de TCS, proposto por Kliegman *et al*, em 2013. Como observado na Figura 04, existem quatro principais fotoprodutos que foram identificados: a 2,8-DCDD resultante da ciclização (etapa I); o ((OH) 2PCB-13) resultado do rearranjo esquelético de um éter difenílico para uma estrutura do núcleo hidroxilbifenil (II); a 5-cloro-2-(4-clorofenoxi)fenol e outros clorados derivados resultantes de hidrodessalogenação do TCS devido à abstração do átomo de hidrogênio a partir de um solvente (III); e o diclorofenol produto de clivagem do éter (IV).

Em 2015, Koumaki *et al*. investigaram a fotoquímica em ambiente natural e avaliaram o efeito da estação do ano e características específicas da água (pH, ácidos húmicos e concentração de nitrato) na remoção de antiinflamatórios e desreguladores endócrinos por fotodegradação. O tempo de irradiação se mostrou significativo para todos os compostos, sendo o meio alcalino ou ácido dependente do composto e o efeito do ácido depende do espectro de absorbância do composto e dos fotossensibilizadores produzidos. Pois atuam como filtro interno na maioria dos antiinflamatórios selecionados e como fotossensibilizadores para a maioria dos desreguladores endócrinos, com relação a estação do ano a maioria dos compostos obtiveram maior taxa de degradação no verão, o aumento na temperatura do meio favorece a velocidade da reação.

3.6 Técnicas de determinação de Triclosan

Na literatura têm sido mencionadas diversas técnicas analíticas para determinação do TCS em diferentes tipos de amostras, como a cromatografia líquida de alta eficiência utilizando espectrometria de massa em amostras de solo (CAMINO-SANCHEZ *et al*, 2016), com detecção por arranjo de diodos (LC-DAD) em matrizes de águas e efluentes (STOSKI, 2016), combinada a microextração líquido-líquido para pré concentração e determinação em amostras de urina (ROCHA *et al*, 2018), a cromatografia gasosa acoplada espectrometria de massa (GC-MS) em amostras de leite materno, sangue e urina (AZZOUZ *et al*, 2016). As técnicas cromatográficas são métodos amplamente utilizados para separação, identificação e determinação de

analitos em misturas ou matrizes complexas (SKOOG *et al*, 2017). São diversos os tipos de cromatografia, como por exemplo, cromatografia a gás, líquida de alta eficiência, por partição, por adsorção, quiral, por troca iônica, entre outros. No entanto a cromatografia a gás e líquida são as mais reportadas na literatura quanto a determinação de TCS. Isto por que as concentrações de TCS e seus subprodutos no meio ambiente são baixas e estas técnicas se mostram mais sensíveis em termos de quantificação, porém as técnicas cromatográficas são de alto custo e requerem tempo na sua execução com relação ao preparo de amostra, entre outros (STOSKI, 2016).

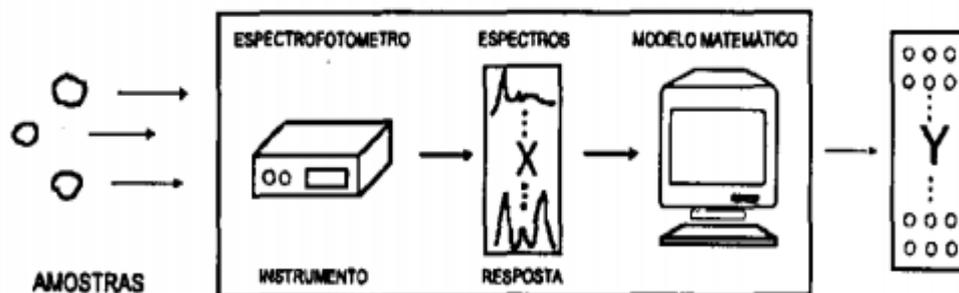
Técnicas de espectrometria também são citadas pela literatura para determinação do TCS, como espectrometria por absorção molecular em amostras de produtos de higiene pessoal (LU *et al*, 2009), em amostras de água (KAUR *et al*, 2018; SILVA, 2017), micro espectrometria UV-Vis aliado a ultrassom em cosméticos e águas residuais (CABALEIRO *et al*, 2011).

Uma alternativa viável e econômica comparada a cromatografia é a utilização de métodos espectroscópicos associados com técnicas quimiométricas (como a calibração multivariada), uma vez que a junção dessas técnicas permite a redução dos custos nos experimentos, rapidez, menor quantidade de resíduos gerados e aumento da sensibilidade na determinação de espécies químicas.

3.7 Determinação do TCS por calibração multivariada

A calibração multivariada é uma das muitas aplicações da Quimiometria na área de Química Analítica, que constrói modelos de regressão utilizando dados de primeira ordem, ou seja, dados que podem ser representados por um vetor para cada amostra (BRERETON, 2000). É um procedimento que tem como finalidade encontrar um algoritmo matemático que produza propriedades de interesse por meio de resultados obtidos por instrumentos. Após identificado o algoritmo é possível estabelecer uma relação entre os valores das medidas instrumentais e os valores para uma propriedade de interesse (FERREIRA, 1999). A Figura 05 representa o processo de calibração, desde a parte amostral até o modelo matemático.

Figura 05- Esquema de um processo de calibração



Fonte: FERREIRA, 1999

De modo geral, o processo de calibração é composto pela etapa de modelagem, no qual é possível estabelecer uma relação matemática entre x e y nas amostras do conjunto de calibração; e a segunda etapa de validação, que otimiza a relação matemática afim de uma melhor descrição do analito de interesse (VALDERRAMA, 2005). Na etapa de validação é necessário conhecer as amostras de variáveis dependentes para estabelecer a comparação entre os valores previstos pelo modelo e os valores conhecidos através de metodologia padrão, o que nos permite analisar o desempenho do modelo sugerido (MARTENS, NAES, 1996).

No modelo de calibração existem duas funções matemáticas que são a dependente (Y) e a independente (X), neste estudo a dependente Y é a concentração das amostras de do analito (parâmetro de interesse), enquanto a variável independente X trata-se das absorvâncias das amostras obtidas no espectrofotômetro (resposta instrumental). As variáveis independentes são organizadas numa matriz em que cada linha apresenta uma amostra e suas respectivas respostas medidas; outro conjunto é formado com as variáveis dependentes e organizados como matriz Y (vetor).

Dentre os mais diversos modelos de calibração multivariada está o de Regressão dos Componentes Principais (PCR). A base do PCR é Análise dos Componentes Principais (PCA), técnica de ortogonalização baseada em mudança de base vetorial que tem como objetivo conhecer o número de componentes necessários para descrever o conjunto de dados. O PCR trata-se de um método robusto, ou seja, não ocorre alteração em seus parâmetros quando adicionados novas amostras no conjunto de calibração. O processo inicial para análise dos componentes principais é a formação de uma matriz de variância/covariância dos dados (Z) que isolará a fonte de variação dos dados (Equação 1):

$$Z = X^T \cdot X \quad (01)$$

A matriz de covariância uma vez formada é, então, diagonalizada por uma transformação unitária (Equação 02):

$$\Delta = P^{-1} \cdot ZP \quad (02)$$

Sendo Δ uma matriz diagonal, na qual os elementos são autovalores de Z e P, denominados de *loadings*. Os *loadings* explicam a variância de X por meio de uma nova base e a projeção dos dados dessa base são denominados de *scores*. A decomposição dos dados se dá por um conjunto de vetores de *loadings* e *scores* (Equação 03):

$$X = T \cdot P^T \quad (03)$$

Tal conjunto de *loadings* e *scores* é denominado componente principal (PC), para estabelecer a quantidade de PCs necessárias o método comumente utilizado é o de Validação Cruzada (CV – em inglês, *Cross Validation*) (BRERETON, 2000).

Neste trabalho foi utilizado o método de validação cruzada “*leave one out*”, em que uma amostra é excluída do processo de construção do modelo e em seguida essa amostra é prevista pelo modelo construído. Esse processo é repetido até que todas as amostras sejam previstas e o erro médio de predição (RMSEP – *Root Mean Square Error of Prediction*), em inglês) tenha sido calculado pela Equação 05:

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (05)$$

Em que,

- \hat{y}_i são os valores previstos;
- y_i os valores de referência para propriedade de interesse;
- n é o número das amostras de calibração.

Em seguida, é realizada a identificação de *outliers*, que é um termo utilizado para amostras anômalas. Os outliers podem ser identificados por meio do gráfico de *leverage* e quando presentes nos conjuntos de calibração e validação podem influenciar na adequação ou capacidade do seu modelo. Portanto a identificação dos outliers é importante para a otimização, uma vez que excluídos o modelo será mais eficiente e apresentará melhorias na capacidade preditiva (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2007b).

A última etapa é a validação do modelo de calibração multivariada, que neste trabalho foi realizada através da determinação das figuras de mérito: exatidão, sensibilidade analítica, limites de detecção e quantificação.

3.8 Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta estatística que nos permite identificar as melhores condições de operação de um sistema, com diversos fatores variando ao mesmo tempo, a partir do melhor rendimento (BARROS NETO *et al*, 2010).

Para execução de um planejamento fatorial é necessário selecionar os fatores que serão utilizados nos experimentos, tais fatores são denominados de n e podem ser executados em diversos níveis, neste estudo foram escolhidos 2 níveis, tratando-se de um planejamento fatorial completo 2^3 . No qual, os níveis variam entre nível inferior (-) e nível superior (+). A partir da inserção de ponto central (nível zero) no planejamento fatorial é possível calcular o erro puro e erro residual do modelo aplicado, indicando se há falta de ajuste e se o modelo está razoável.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão apresentados os procedimentos experimentais para a fotodegradação do TCS em água destilada (testes preliminares), bem como, em amostras de água do mar e de rio. São descritos também pontos de coleta e caracterização das amostras, modelos por calibração multivariada; avaliação dos ensaios de fotólise, estudo cinético e fitotoxicidade.

Todos os procedimentos experimentais foram desenvolvidos no Laboratório de Estudos em Química Ambiental – LEQA, da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza – CCEN.

4.1 Reagentes e soluções

Neste trabalho, foi utilizado padrão de TCS com alto grau de pureza ($\geq 97\%$), da marca Sigma-Aldrich no preparo das soluções padrão. As amostras de trabalho contendo TCS foram preparadas a partir da dissolução do TCS em dimetilsufóxido (DMSO) e aferidas com água destilada em balão volumétrico. Os demais reagentes, como o ácido clorídrico utilizado no controle do pH das soluções, foram de grau analítico e suas soluções preparadas com água destilada.

4.2 Coleta das amostras de água

As amostras de água doce foram coletadas no rio Cuiá, que está localizado na Zona Sul da cidade de João Pessoa. Este rio recebe os efluentes da Estação de Tratamento de Esgotos de Mangabeira, também na cidade de João Pessoa, e desagua no Oceano Atlântico, na praia do Sol. O ponto de coleta foi a jusante do lançamento contínuo de efluente doméstico tratado, nas coordenadas $7^{\circ}11'57.4''S$ $34^{\circ}49'26.9''W$, como mostra a Figura 06. De acordo com a Superintendência da Administração do Meio Ambiente (SUDEMA) e com a Resolução CONAMA 357/2005, o rio Cuiá é classificado como classe 3.

Figura 06 – Vista aérea do ponto de coleta da água do rio Cuiá



Fonte: Google Earth, 2019

As amostras de água do mar foram coletadas na Praia de Cabo Branco, na cidade de João Pessoa, a Figura 07 apresenta o local em que foi realizada a coleta (7°08'11.0"S 34°49'09.0"W).

Figura 07 – Vista aérea do ponto de coleta da água na praia de Cabo Branco



Fonte: Google Earth, 2019

4.3 Caracterização das amostras de água doce e água do mar

As amostras foram caracterizadas de acordo com os protocolos determinados pela *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* a partir da determinação da Demanda Química de Oxigênio – DQO (5220D), pH (método potenciométrico), sólidos totais (2540D) e salinidade (2520B).

Na literatura é reportado a influência dessas características na fotodegradação

de compostos orgânicos, como TCS (METATHAM *et al*, 2013; CHEN *et al*, 2016; ARANAMI e READMAN, 2007).

4.4 Curvas analíticas

Inicialmente, foi realizada uma varredura no espectrofotômetro a fim de verificar o comprimento de onda de máxima absorção das soluções, utilizando o espectrofotômetro UV-Visível *Agilent* modelo 8453, equipado com uma cubeta de quartzo com um caminho óptico de 10 mm. A princípio foi realizada uma varredura com todas as amostras para verificar se ocorreria alterações no comprimento de onda e foi obtido o máximo de absorção no comprimento de onda de 280 nm para as soluções com água destilada, 273 nm com água do mar e 285 nm para água de rio.

Para construção das curvas analíticas foram utilizadas soluções padrão com concentrações de 0,05 a 5,0 mg L⁻¹, a fim de observar a ordem de grandeza da absorbância. A concentração do TCS era calculada no início e após os ensaios de fotodegradação, por meio das equações das retas.

4.5 Calibração multivariada

Na determinação do TCS por espectroscopia na região do UV, a banda característica é observada no comprimento de onda de 280 nm para amostras preparadas em água de rio e 273 nm para amostras em água do mar. Uma vez que o objetivo era desenvolver um modelo para cada tipo de água, foi adotado o modelo de calibração multivariada de primeira ordem usando a técnica da regressão dos componentes principais (PCR). Os modelos de calibração foram desenvolvidos através da plataforma Matlab R2010a utilizando *software* MVC1 do Instituto de Química da Universidade do Rosário - Argentina.

Na construção dos modelos de calibração, as amostras foram divididas em conjunto de calibração (10 amostras) e conjunto de validação (15 amostras). A Tabela 01 apresenta os valores das concentrações das soluções utilizadas para o conjunto de calibração tanto em água do mar quanto em água de rio.

Tabela 01 – Concentração das amostras utilizadas nos conjuntos de calibração para o TCS preparado em água do mar e em água do rio

Soluções	Amostras dos conjuntos de calibração (mg L⁻¹)
1	0,05
2	0,50
3	1,00
4	1,50
5	2,00
6	2,50
7	3,00
8	3,50
9	4,00
10	5,00

Na Tabela 02 estão descritas as concentrações das soluções utilizadas no conjunto de validação para o TCS preparado em água do mar e de rio.

Tabela 02 - Concentração das amostras utilizadas nos conjuntos de validação para o TCS preparado em água do mar e em água do rio

Soluções	Água do mar	Água de rio
	Amostras dos conjuntos de validação (mg L⁻¹)	Amostras dos conjuntos de validação (mg L⁻¹)
1	0,10	0,15
2	0,20	0,34
3	0,35	0,40
4	0,95	0,60
5	1,15	1,35
6	1,20	1,46
7	1,55	1,88
8	2,00	2,00
9	2,30	2,50
10	2,40	2,80

Continua Tabela 02

11	3,00	3,40
12	3,15	3,72
13	4,00	4,15
14	4,55	4,40
15	5,00	5,00

Em ambos os conjuntos foi realizada a validação cruzada *leave one out*, observando o erro predito e ajustando a varredura do espectro para diminuir as interferências do sinal ruído. Para tratar os dados espectrais foram testados alguns pré-processamentos, como a Correção Multiplicativa do Sinal - MSC e suavização, no entanto o pré-processamento espectral mais adequado foi o de centralização da média.

As figuras de mérito são parâmetros que certificam que o método proposto é confiável, dentre as mais diversas figuras de mérito para calibração multivariada estão: exatidão, precisão, sensibilidade, razão sinal/ruído, seletividade, ajuste, entre outros. (VALDERRAMA *et al*, 2009). A Tabela 03 apresenta as figuras de mérito avaliadas neste estudo e as equações necessárias para o cálculo.

Tabela 03 - Equações para figuras de mérito em calibração multivariada

Figura de Mérito	Equação
RMSEP	$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}}$
Sensibilidade analítica	$\gamma = \frac{S\hat{E}N}{\ \delta x\ }$
Limite de detecção	$n_{GL} = n \left(1 - \sqrt{\frac{MSEC}{MSECV}} \right)$
Limite de quantificação	$LQ = 10\delta x \ b_k\ = 10\delta x \frac{1}{S\hat{E}N}$

* y_i e \hat{y}_i correspondem aos valores de referência e aos previstos pelo modelo, respectivamente; n é o número de amostras utilizadas no cálculo da precisão; b_k é o vetor dos coeficientes de regressão para a espécie de interesse k estimados pelo modelo de calibração multivariada; δx é o desvio padrão do sinal de referência estimado através do desvio padrão do valor de NAS; $S\hat{E}N$ é a sensibilidade; MSEC é pseudo-erro médio quadrático da calibração e MSEC_{CV} é o erro médio quadrático de calibração estimado por validação cruzada.

4.6 Planejamento experimental

Testes preliminares foram executados a fim de identificar os fatores que mais apresentaram significância sobre a resposta. Dentre os testes, corroborando com a literatura, o pH se mostrou um fator fundamental na fotodegradação do TCS, não sendo favorecido em pH alcalino (CHEN *et al*, 2016). Com relação a variável Tempo, foi realizada uma fotólise direta de duração de 360 minutos e foi verificado a estabilidade do TCS em 180 minutos de duração do experimento. As potências escolhidas para o planejamento fatorial estão ligadas as características estruturais da câmara de irradiação que suporta até 3 lâmpadas.

Visto esses dados, os dois planejamentos fatoriais completos utilizados possuem dois níveis e três variáveis, diferindo quanto a energia utilizada para fotodegradar o TCS. A Tabela 04 apresenta o planejamento fatorial 2^3 com utilização de luz artificial.

Tabela 04 – Planejamento experimental 2^3 com utilização de luz UVA para fotodegradação do TCS

Variáveis	(-)	0	(+)
pH	4,0	5,0	6,0
Potência (W)	20	40	60
Tempo de exposição (min)	30	105	180

Sendo o pH variando entre 4,0 (nível inferior), 6,0 (nível superior) e no ponto central pH 5,0. A potência das lâmpadas com variação entre 20W (nível inferior) e 60W (nível superior) e o tempo de duração experimental alterando entre 30 minutos (nível inferior), 180 minutos (nível superior) e como ponto central 105 minutos.

Enquanto na Tabela 05 podemos observar o planejamento fatorial 2^3 com utilização de luz solar.

Tabela 05 – Planejamento experimental 2^3 com utilização de luz solar para degradação e fotodegradação do TCS

Variáveis	(-)	0	(+)
pH	4,0	5,0	6,0
Horário de exposição	4h	8h ^(*)	12h ^(**)
Tempo de exposição(min)	30	105	180

*média energética correspondente das 8h às 11h = 783 kJ.m²

** média energética correspondente das 12h às 15h = 2998 kJ.m²

Quanto ao horário de exposição, a sua variação se dá no nível inferior sem a presença de radiação, ou seja, às 4h. Já o nível superior refere-se ao período do dia de maior radiação solar, as 12h. Os experimentos correspondentes ao ponto central iniciaram as 8h da manhã, período no qual a radiação solar é mediana.

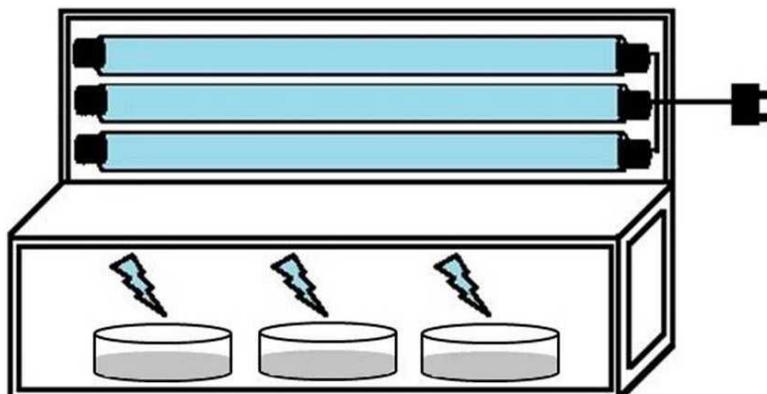
No tratamento dos dados foi usado o *software* STATISTICA 6.0 da StatSoft.

4.7 Experimentos de fotodegradação

4.7.1 Sistemas de reação com lâmpadas UVA e luz solar

Para o sistema experimental com utilização de luz artificial foi usado um câmara de irradiação (Figura 08) em caixa de madeira com dimensões de 195 cm de comprimento, 71 cm de altura e 27 cm de largura, equipado com 3 lâmpadas de onda ultravioleta UVA de 20W cada (disponíveis no laboratório) e que emite radiação no comprimento de onda entre 315 e 400 nm. De acordo com o Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos e Ministério da Ciência e Tecnologia (CPTEC/INPE), a radiação UVA tem intervalo espectral entre 320 – 400 nm.

Figura 08 – Câmara de irradiação equipado com lâmpadas UVA



As lâmpadas eram acionadas 15 minutos antes dos ensaios a fim de estabilizar a fonte de fótons. Em tempos pré-estabelecidos, pelo planejamento experimental, eram retiradas alíquotas e levadas para realização de leitura da concentração remanescente de TCS. Todos os testes, foram feitos em sistema de batelada com 250 mL das amostras em recipientes abertos de vidro incolor, sob agitação constante por meio de areação com bombas de aquário, com a finalidade de manter a homogeneidade das amostras durante todo período da irradiação.

Quanto ao sistema com utilização de luz solar, as amostras eram expostas à luz solar durante o período diurno em horários e tempos de exposição determinados no planejamento experimental. Os resultados da degradação do TCS foram calculados a partir da Equação 06:

$$\text{Degradação(\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (06)$$

Em que,

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

4.8 Estudo cinético

Foram realizados experimentos com diferentes concentrações iniciais de TCS, variando de 1,0 a 7,0 mg L⁻¹ tanto para água do mar quanto em água de rio, no tempo

máximo de 300 minutos. Para o estudo cinético da fotodegradação do TCS foi aplicado um ajuste de pseudo-primeira através do modelo de Langmuir.

Diversos estudos têm utilizado o modelo de Langmuir para a maioria das pesquisas envolvendo a degradação de compostos orgânicos (KAUR et al, 2015; TOHIDI e CAI, 2016; SILVA, 2017; SHARIPOVA *et al*, 2017).

4.9 Testes de toxicidade

Os testes de toxicidade do TCS e dos subprodutos gerados durante os processos de fotodegradação foram realizados por meio de bioensaios, com sementes de alface (*Lactuca sativa*). Esse ensaio avalia o efeito de substâncias no processo de germinação de sementes e o desenvolvimento de mudas durante os primeiros dias de crescimento (SOBRERO; RONCO, 2004).

O ensaio é composto de dois controles: positivo e negativo. Os controles positivos são das amostras após o tratamento de fotodegradação e o controle negativo é a amostra de água de determinado local, para que assim possamos comparar o efeito do TCS nas sementes em termos quantitativos. Em uma placa de Petri de 6 cm com papel de filtro é adicionado uma alíquota de 2,5 mL das amostras, junto a 10 sementes de *Lactuca Sativa*, e em seguida as sementes umidificadas são levadas à incubadora para germinação por um período de 120 horas, sem luz, sob 22°C de temperatura. Após o tempo determinado é realizada a medição das radículas e contabilização das sementes germinadas. Todos os experimentos de fitotoxicidade foram realizados em duplicata (SOBRERO; RONCO, 2004). Os resultados foram expressos em termos de crescimento relativo da radícula (CRR), inibição do crescimento da radícula (ICR) e germinação absoluta (GR), utilizando as Equações 7, 8 e 9, respectivamente.

$$CRR = \frac{\text{média do crescimento da raiz na amostra (MCRA)}}{\text{média do crescimento da raiz no controle (MCRC)}} \times 100 \quad (07)$$

$$ICR = \frac{MCRC - MCRA}{MCRC} \times 100 \quad (08)$$

$$GR = \frac{\text{nº de sementes que germinaram}}{\text{nº de sementes totais}} \times 100 \quad (09)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das amostras de água doce e água do mar

Os resultados das análises das amostras indicam que estão de acordo com o esperado para água de rio e água do mar, como é possível observar na Tabela 06.

Tabela 06 – Caracterização das amostras a partir de parâmetros físico-químicos

Amostra	pH	STD (mgL⁻¹)	Salinidade (S.cm⁻¹)	DQO_i (mgL⁻¹)
Água de rio	7,23	3	-	1481
Água do mar	7,58	1	0,316	1111

STD = sólidos totais dissolvidos; DQO = demanda química de oxigênio

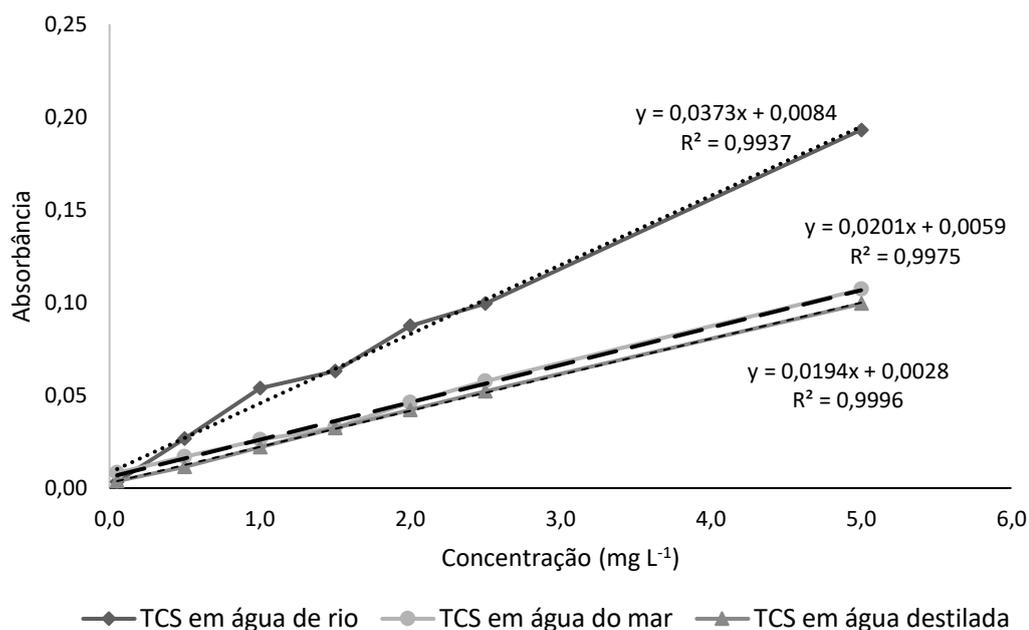
Os valores de STD e DQO encontrados em água de rio apresentam-se superiores aos de água do mar, uma vez que o ponto em que a coleta dessa água foi realizada recebe efluentes domésticos. Quando comparadas com águas de rio que não recebem este tipo de efluente, é possível observar resultados inferiores. O CONAMA por meio da norma nº 357/05, complementada pela nº 430/11, que trata da classificação e enquadramento de corpos de água, classifica como pH adequado valores entre 5 e 9, portanto a água de rio está dentro do estabelecido. Com relação aos parâmetros para da água do mar, o CONAMA não disserta a respeito dos padrões desta. No entanto, o valor encontrado corrobora estudos presentes na literatura (WILL, 2017; VARGAS, 2017).

5.2 Curvas analíticas

As curvas analíticas, na Figura 09, mostram linearidade com valores de R² próximos de 1, que são considerados satisfatórios (SKOOG, 2017). Com estes dados foram calculadas as concentrações de TCS iniciais e após a aplicação do tratamento por fotodegradação. Observando os dados das amostras de água de rio e de água do mar, se nota que os valores de R² são ligeiramente menores que para os da água

destilada. Este comportamento pode ser um indicativo da influência da matéria orgânica, muito comum nestes tipos de matrizes. Mesmo assim, os cálculos de concentração não são comprometidos.

Figura 09 – Curvas analíticas para as soluções de TCS nos três tipos de águas estudadas (água de mar, de rio e destilada)



5.3 Modelo de calibração multivariada para determinação do TCS em águas

A avaliação das amostras anômalas foi realizada a partir do gráfico de *leverage*, sendo retiradas duas e três amostras do conjunto de validação para o TCS em água do mar e em água do rio, respectivamente. Após a identificação e eliminação dos *outliers* nestes conjuntos, resultaram em treze amostras de validação e doze amostras de validação para o TCS em água do mar, enquanto para o TCS em água de rio foram utilizadas dez amostras no conjunto de calibração e doze amostras de validação para os modelos PCR.

Os modelos foram construídos utilizando 2 variáveis latentes na determinação do TCS em água do mar e 3 variáveis latentes em água de rio. O número de variáveis latentes utilizado foi baseado no erro médio quadrático de validação cruzada. Após a

otimização dos modelos, as figuras de mérito foram geradas, como podemos observar na Tabela 07.

Tabela 07 – Sumarização das figuras de mérito geradas na validação do método PCR para determinação de TCS em águas

Figuras de Mérito	Água do mar	Água de rio
RMSEP	0,085	0,246
REP%	5,121	8,200
R ²	0,997	0,999
Sensibilidade Analítica	190,2	185,8
Limite de detecção (mg.L ⁻¹)	0,027	0,150
Limite de quantificação (mg.L ⁻¹)	0,082	0,451

Ambos valores de coeficiente de correlação foram maiores que 0,9, sendo 0,997 e 0,999 para água do mar e água de rio, respectivamente. O REP%, que representa uma espécie de erro relativo do modelo, nos permite fazer uma leitura do erro em termos unidade de concentração. Os REP's% encontrados demonstram que nas amostras de água do mar o erro foi de 5,12%, dentre as amostras da faixa de concentrações utilizadas, e nas amostras de água de rio o REP% foi 8,2%.

A sensibilidade analítica define a razão entre a sensibilidade e o desvio padrão do sinal de referência, o inverso da sensibilidade analítica nos permite conhecer a menor diferença de concentração entre amostras, que pode ser distinguida pelo método (SANTOS, 2015). Portanto, é possível fazer a distinção de amostras com diferença de concentração de TCS em água do mar da ordem de $5,25 \cdot 10^{-3}$ mg L⁻¹ e amostras com água de rio da ordem de $5,38 \cdot 10^{-3}$ mg L⁻¹.

O limite de detecção corresponde a menor concentração da substância de interesse que é possível ser calculada, porém não necessariamente quantificada e pode ser calculado pela relação sinal-ruído ou baseado na curva analítica (MILLER e MILLER, 2000). Os limites de detecção encontrados para o TCS em água do mar e água de rio foram de 0,027 mg L⁻¹ e 0,15 mg L⁻¹, respectivamente. Marques *et al* (2017) ao estudarem um conjunto de sensores eletrônicos revestidos com diferentes filmes LBL para detectar TCS em água, por meio da calibração multivariada obtiveram

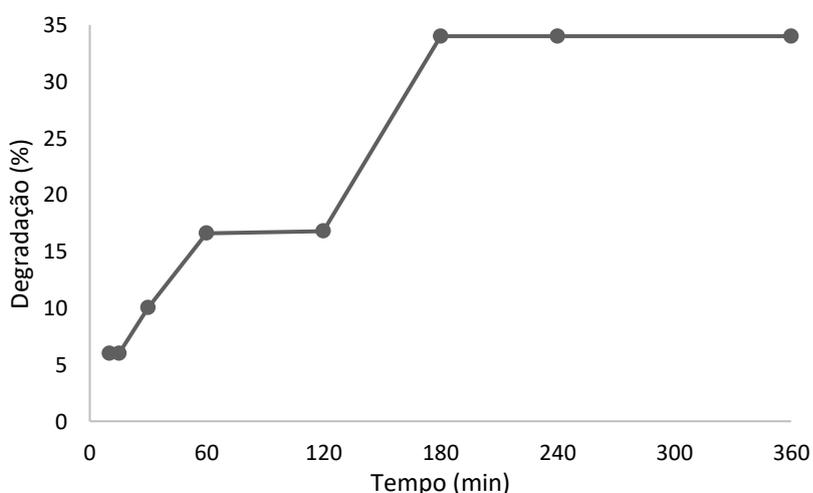
um limite de detecção entre 10^{-12} e 10^{-6} M. O limite de quantificação está relacionado a menor concentração do analito de interesse que pode ser determinado com uma incerteza máxima de 10% (MILLER e MILLER, 2000). Os limites de quantificação encontrados foram de $0,082 \text{ mg L}^{-1}$ na água do mar e de $0,451 \text{ mg L}^{-1}$ para água de rio. Kovacevic *et al* (2016) utilizaram um biomarcador aliado a calibração multivariada, para determinar o perfil metabólico da *Daphnia Magna* após exposições a soluções de TCS, ibuprofeno e carbamazepina e obtiveram uma quantificação de $0,56 \mu\text{g L}^{-1}$ de TCS e uma metodologia com $R^2 = 0,98$.

5.4 Fotodegradação

5.4.1 Fotólise em água destilada e luz UVA

Os primeiros experimentos aplicando radiação UVA, mostram que a degradação do TCS em nível de concentração de 3 mg L^{-1} , em água destilada, foi de apenas 34% em 360 minutos, conforme ilustrado na Figura 10.

Figura 10 - Degradação do TCS em função do tempo de irradiação UVA. Condições: [TCS]= 3 mg L^{-1} em água destilada, 60w de potência e pH 5,5



Stamatis *et al* (2014), ao simular radiação solar a partir de lâmpadas de xenônio de 2,2kW, para degradação do TCS observaram redução de apenas 15%, em 300 minutos. Os resultados apresentados por Li *et al* (2018), ao avaliar a degradação do TCS por meio de radiação UV, radiação UV combinada com ClO₂ e apenas ClO₂, observaram apenas 15% nos primeiros 30 minutos de experimento apenas com fotólise direta.

5.5 Experimentos de fotodegradação com luz UVA e águas (mar e rio)

Como apenas a fotólise direta, em água destilada, não se mostrou eficiente quanto a degradação do TCS, conforme observado no item anterior, foi executado um planejamento fatorial completo 2³, com as variáveis pH, potência de radiação da lâmpada UVA e tempo de reação em que se avaliou a degradação do TCS, nos diferentes tipos de amostras de água (Tabela 08)

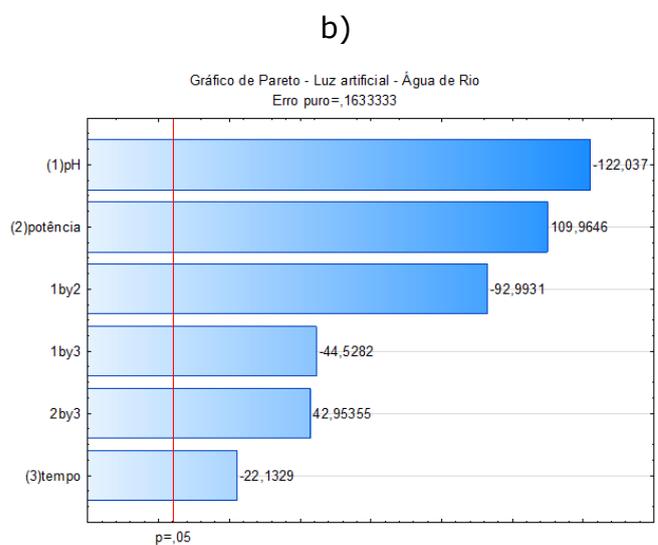
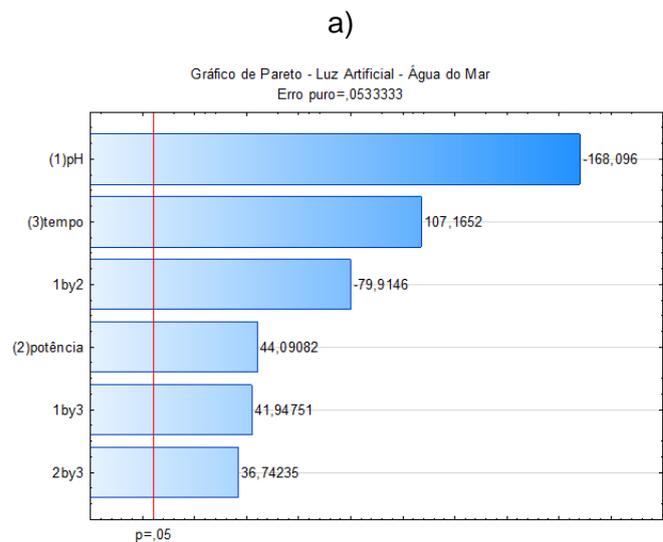
Tabela 08 – Degradação do TCS com a aplicação do planejamento fatorial completo 2³ com irradiação de luz UVA, em água do mar (AM) e água de rio (AR)

Ensaio	pH	Potência	Tempo	Degradação (%)	
				AM	AR
1	-1	-1	-1	69	36
2	1	-1	-1	57	29
3	-1	1	-1	92	70
4	1	1	-1	36	33
5	-1	-1	1	83	19
6	1	-1	1	66	9
7	-1	1	1	99	99
8	1	1	1	75	15
9a	0	0	0	15	45
9b	0	0	0	15	45
9c	0	0	0	15	45

AM: água do mar; AR: água de rio

Os resultados com as águas de rio e do mar foram bastante promissores com remoção do TCS em 99%. Um dos fatores para esta diferença, muito provavelmente, é a complexidade das matrizes devido à presença de sais dissolvidos como cloretos, nitratos e carbonatos, de metais e de matéria orgânica em águas naturais. Alguns pesquisadores já relataram a contribuição do carbono orgânico e de nitrato na oxidação química de TCS em efluentes. A Figura 11, apresenta os efeitos das variáveis independentes e suas interações, na qual o pH, a potência e o tempo de irradiação se mostraram significantes com relação a degradação do TCS, sob um nível de 95% de confiança.

Figura 11 – Gráficos de Pareto com as variáveis pH, potência e tempo de exposição na degradação das amostras: a) água do mar; b) água do rio, sob luz UVA.



A incidência de radiação sobre esses, gera radicais hidroxilas auxiliando na quebra das moléculas (KEEN *et al* 2014, BIANCO *et al*, 2015, CHEN *et al*, 2016). Com base nos resultados pode-se inferir que a fotodegradação é favorecida em condições de meio ácido, na maior potência de radiação UV utilizada e tempo de exposição longo. Esta observação pode ser corroborada por algumas características do TCS, como pKa ~8, tornando-se aniônico em meio alcalino, e elevada estabilidade térmica e baixa volatilidade ($5,3 \cdot 10^{-4}$ Pa, a 20°C) (DHILLON *et al*, 2015).

Ao analisar os gráficos de Pareto para a fotodegradação do TCS tanto em água do mar, quanto em água de rio é possível notar que há significância e interação entre todas as variáveis estudadas, sendo destaque o pH e o potência da lâmpada. O pH apresentou efeito significativo, ou seja, a degradação do TCS é favorecida quando o tratamento é executado em pH 4.

Tiwari *et al* (2016) estudaram sobre o descarte e mecanismo de remoção de poluentes farmacêuticos e encontraram um efeito significativo na degradação dos fármacos com a alteração do pH, sendo favorecida a maior taxa de degradação em pH ácido. Resultado similar foi encontrado por Wu *et al* (2012) que ao estudarem a remoção oxidativa de desreguladores endócrinos e fármacos, em sistemas de tratamento de água, e identificação de produtos de degradação do TCS, ao modificarem do pH básico para pH ácido observaram alterações nas taxas de degradação.

Aranami e Readman (2007) ao analisarem o efeito da fotodegradação do TCS em amostras de água pura, água doce e do mar utilizando irradiação UV por um período de 12 dias, perceberam que durante o processo de fotodegradação ocorre a formação de 2,8-dibenzodictloro-*p*-dioxina a partir do terceiro dia de irradiação, considerada uma dioxina ainda mais tóxica aos ambientes aquáticos que o próprio TCS.

Mezcua *et al* (2009) ao estudarem a transformação fotoquímica do TCS em dioxinas em amostras de água, indicaram que a 2,8-dibenzodictloro- *p* -dioxina é, de fato, um subproduto da fotólise do TCS em amostras de água, como também que o grau de conversão fotolítica do TCS é dependente do pH e da composição de matéria orgânica presente nas amostras.

Eriksson *et al* (2015) ao analisar o efeito a curto e longo prazo do TCS em comunidades de algas perifíticas marinhas em sistema ecologicamente realístico e em sistema manipulado, notaram que o TCS é agudamente tóxico para a fotossíntese de

comunidades de perifíton marinho em concentrações superiores a 1.10^{-6} mol L⁻¹. Entretanto, no sistema ecologicamente realístico o TCS durante uma exposição de 17 dias (longo prazo) se mostrou tolerante em concentração de 1.10^{-7} mol L⁻¹ e foram aumentos na quantidade de pigmentos fotossintéticos. Os autores supõem que o TCS, provavelmente, eliminou as espécies sensíveis e afetou adversamente as comunidades nessa concentração.

Bianco *et al* (2015) ao analisarem novos mecanismos para fotoquímica do TCS em águas, ressaltaram a importância de fonte luminosa na produção de espécies reativas que contribuem na degradação do TCS, e também demonstraram a importante contribuição da matéria orgânica. Os autores elaboraram um modelo por meio de cálculos que sugeriram que a principal via de fototransformação do TCS, em águas profundas, é a contribuição da quantidade de carbono orgânico.

Keen *et al* (2014) estudaram o papel do nitrato na oxidação química em efluentes durante a desinfecção por luz UV, concluindo que o nitrato inserido nas estações de tratamento de efluentes quando irradiado com luz UVA também sofre fotólise, gerando radicais hidroxilas e nitrito. A contribuição dos radicais gerados na fotólise do nitrato pode atingir até 30% de degradação de alguns micropoluentes.

Com isso, os valores encontrados por este estudo quanto a degradação do TCS sob irradiação UVA pode estar relacionado a influência da geração das radicais hidroxilas por meio da luz UVA e a alteração do pH do meio.

5.6 Experimentos de fotodegradação com luz solar

A fotodegradação do TCS também foi avaliada sob irradiação de luz solar em diferentes períodos do dia, bem como a degradação na ausência de fonte luminosa. Os resultados mostram que a melhor condição para que a fotodegradação aconteça é sob as condições do ensaio 7 (pH 4, maior horário de exposição e 180 minutos de reação), acarretando na degradação de ~99% do TCS. É possível observar que a degradação de TCS é favorecida quando as soluções são submetidas a 3 horas de exposição à radiação solar.

Em 2017, Koseira *et al*, pesquisando sobre a degradação do TCS por fotocatalise heterogênea, usando ZnO imobilizado em biopolímero como catalisador,

realizaram testes com luz solar em diferentes períodos de exposição ao longo do dia obtiveram uma taxa de degradação de 43,6%, em um tempo experimental de 24h.

Na Tabela 09 estão mostrados os resultados da matriz de planejamento experimental que utiliza irradiação de luz solar e as suas respectivas respostas.

Tabela 09 – Resultado do planejamento 2³ da degradação do TCS água do mar (AM) e água de rio (AR) com e sem a irradiação de luz solar

Ensaio	pH	Potência	Tempo	Degradação (%)	
				AM	AR
1	-1	-1	-1	23	32
2	1	-1	-1	15	29
3	-1	1	-1	62	67
4	1	1	-1	75	59
5	-1	-1	1	25	76
6	1	-1	1	36	51
7	-1	1	1	98	99
8	1	1	1	21	59
9a	0	0	0	46	12
9b	0	0	0	46	12
9c	0	0	0	45	12

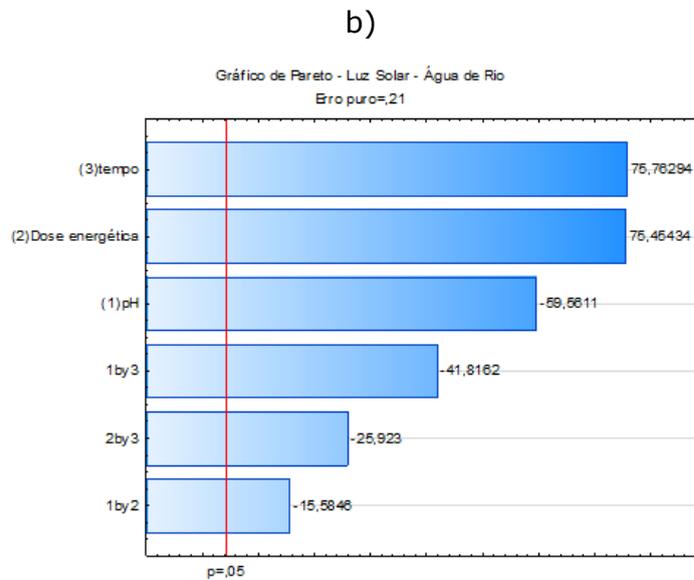
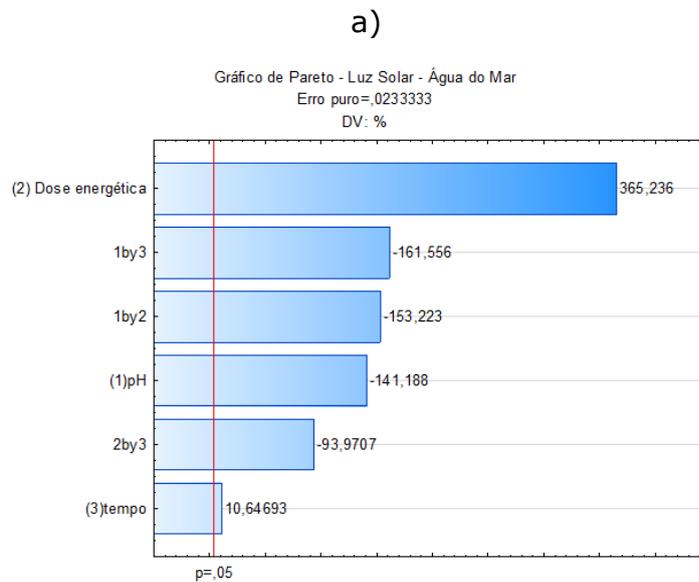
AM: água do mar; AR: água de rio

Quanto aos efeitos das variáveis e suas interações, a Figura 12, expõe suas respostas com relação ao horário de exposição, tempo de irradiação e pH mostraram significância positiva com relação a degradação do TCS, sob um nível de 95% de confiança. Os ensaios 3, 4 e 7 apresentaram os melhores resultados na degradação do TCS, sendo que o ensaio 7 foi considerado ponto ótimo sob as condições de pH 4, 180 minutos de irradiação e a horário de exposição com a maior taxa energética do dia, atingindo 98% de degradação do TCS preparado em água do mar.

De acordo com o gráfico de Pareto, é possível observar que todas as variáveis apresentaram significâncias em seus níveis superiores, com destaque para a horário de exposição que demonstrou a maior significância na degradação do TCS. Este fato,

evidencia a necessidade de uma fonte luminosa no experimento, uma vez que nos ensaios sem irradiação, as taxas de degradação foram inferiores ao compararmos com os resultados dos ensaios que utilizaram fonte luminosa.

Figura 12 – Gráficos de Pareto com as variáveis pH, dose energética e tempo de exposição na degradação das amostras: a) água do mar; b) água do rio, sob luz solar.



Segundo Aranami e Readman (2007) a degradação com fonte luminosa acontece em números baixos em amostras sintéticas em condições de escuro, tal degradação não é favorecida apresentando percentuais ainda mais inferiores.

Ao analisar o gráfico de Pareto é possível notar que a horário de exposição tem alta significância no valor de degradação do TCS, à medida que as soluções ficam expostas no período das 12h às 15h, sob uma média de radiação de 2998 kJ m⁻² (INMET, 2019). O pH apresenta significância negativa, ou seja, mais efetivo em seu nível inferior, como também apresenta interações significantes quando relacionado as demais variáveis.

O resultado encontrado indica praticamente a mineralização do TCS quando alteramos pH e o submetemos a uma considerável taxa de irradiação. Ao comparar os resultados das amostras sintéticas com as amostras em água do mar é possível observar que a taxa de degradação do TCS mais do que dobrou. Essa diferença acontece em razão da salinidade e alguns íons metálicos presentes em amostras ambientais Estes fatores podem alterar a fotodegradação do TCS e fomentar o surgimento de suas formas fenólicas que são fotoestáveis e em fenolatos que são fotodegradáveis (ARANAMI e READMAN, 2007).

Wang *et al* (2017) ao analisarem a degradação de clorofenóis em água do mar, sob condições naturais, concluíram que em cerca de 10 dias de irradiação solar os clorofenóis foram mineralizados. Ressaltaram também a importância do cloro na degradação, uma vez que clorofenóis com mais quantidade átomos de cloro, degradaram mais rápido.

A absorção de luz solar por um substrato desencadeia a transformação via quebra de ligação, fotoionização ou reatividade (SILVA *et al*, 2013; XIAO *et al*, 2014). O processo fotoquímico indireto envolve espécies reativas transitórias como radicais hidroxilas, carbonatos, oxigênios singletes e estados triplos de grupos cromóforos dissolvidos matéria orgânica. Tais espécies transitórias são formadas pela absorção da luz solar por compostos fotoativos que ocorrem naturalmente em águas superficiais (BIANCO *et al*, 2015).

Chen *et al* (2016) ao estudarem a influência da matéria orgânica sintética (ácido húmico) na fotólise do TCS em suas diferentes dissociações, notaram que em pH ácido o TCS, apesar de estar em sua forma molecular (fotoestável), quando adicionado o ácido húmico aumentou significativamente a degradação do TCS. O estudo também relata que concentrações de matéria orgânica superiores a 10 mg L⁻¹

inibem a degradação, uma vez que a matéria orgânica irá competir com o composto pela absorção da luz solar.

5.6.1 Fotodegradação x DQO

Para águas e efluentes a DQO é considerada um dos parâmetros para avaliação do potencial poluidor, uma vez que determina a quantidade de oxigênio consumido por materiais e substâncias orgânicas que oxidam na presença de alguns agentes oxidantes, como por exemplo, o dicromato de potássio (ARAÚJO, 2018).

A amostra de água do mar apresentava inicialmente DQO de 1111 mg de O₂ L⁻¹, e após o tratamento (ensaio 7) foi de 148 mg de O₂ L⁻¹, como mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 – DQO (mg O₂ L⁻¹) em função da degradação (%) do TCS em água do mar irradiado sob luz artificial e luz solar, respectivamente

Ensaio	Luz artificial		Luz solar	
	Degradação	DQO	Degradação	DQO
1	69	889	23	444
2	57	1000	15	556
3	92	741	62	222
4	36	778	75	667
5	83	852	25	296
6	66	815	36	481
7	99	630	98	148
8	75	920	21	333
9a	15	1000	46	889
9b	15	1000	47	889
9c	15	1000	46	889

É possível observar que os tratamentos aplicados reduziram os valores de DQO nas amostras, tanto sob irradiação de luz artificial quanto luz solar. No entanto

os valores de DQO após os tratamentos sob irradiação de luz solar reduziram, em todas as amostras.

A resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA nº 357/05, complementada pela nº 430/11, que trata da classificação e enquadramento de corpos de água, como também estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, não estabelece um limite máximo de DQO. Porém altos valores de DQO são danosos para a manutenção da vida aquática (CAVALCANTI, 2016).

Na Tabela 11 apresenta-se os valores de DQO durante os tratamentos com água de rio, que apresentava uma DQO 1481 mg de O₂ L⁻¹.

Tabela 11 – DQO (mg O₂ L⁻¹) em função da % de degradação do TCS em água de rio irradiado sob luz UVA e luz solar.

Ensaio	Luz artificial		Luz solar	
	Degradação	DQO	Degradação	DQO
1	36	852	32	889
2	29	926	29	920
3	70	741	67	667
4	33	889	59	631
5	19	1000	76	519
6	9	1407	51	741
7	99	630	99	259
8	15	1111	59	630
9a	45	815	12	1000
9b	44	815	12	1000
9c	44	815	12	1000

De acordo os dados, quanto maior a taxa de fotodegradação do TCS, menor a DQO. O que é esperado visto que as reações existentes no processo vão destruindo o composto orgânico e sua composição diminui. As menores concentrações de DQO novamente se mostram presentes nos tratamentos sob irradiação solar.

Methatham *et al* (2014) ao avaliarem os efeitos dos parâmetros operacionais (pH, DQO e carbono orgânico total) na degradação do TCS pelo método de Fenton combinado com um sistema eletroquímico, também observaram uma taxa 70% de DQO no tratamento aplicado demonstrando a eficiência do mesmo. Stasinakis *et al* (2007) ao investigarem o destino e toxicidade do TCS em sistemas de lodo ativado com fluxo contínuo, avaliaram as amostras antes e depois do tratamento e notaram a redução média de 96% na DQO.

5.7 Estudo cinético

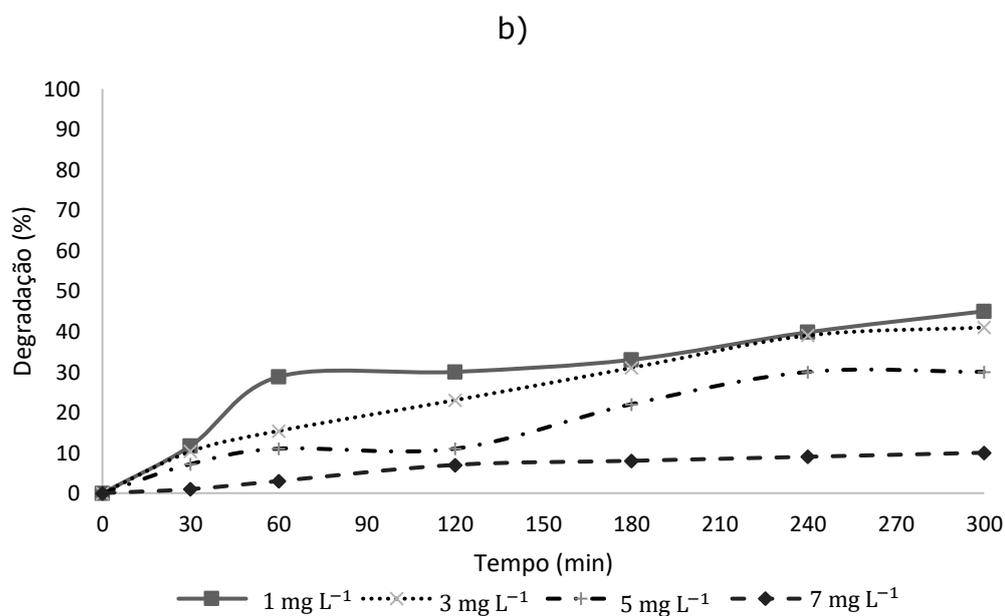
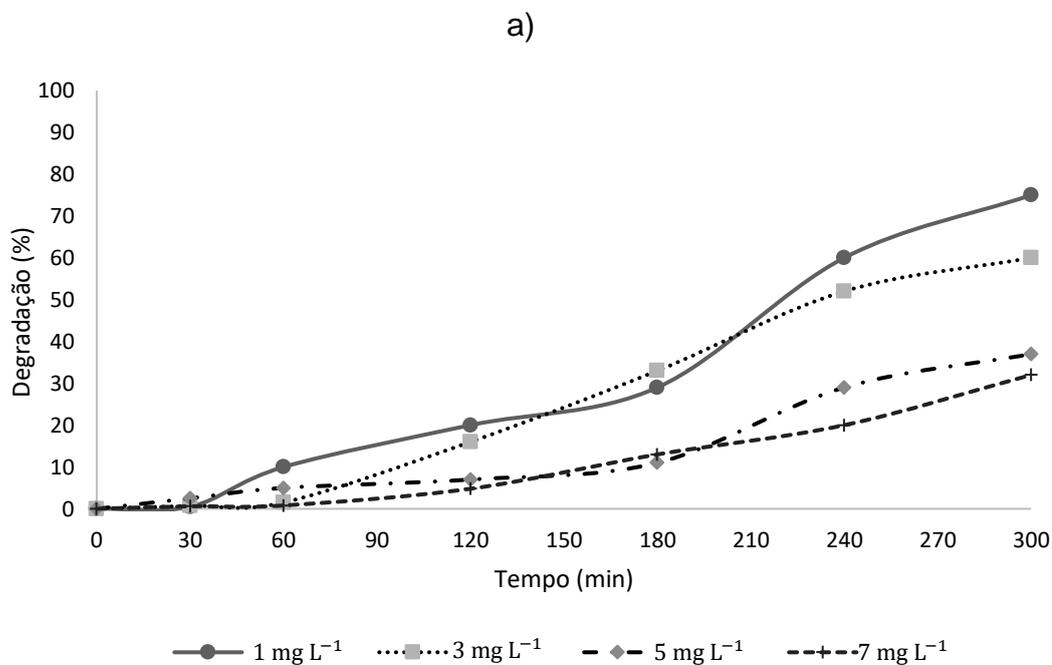
A Figura 13 apresenta os dados obtidos no estudo cinético da degradação do TCS em água do mar e do Rio Cuiá, sob irradiação de luz solar. Observa-se que a variação da concentração de TCS no decorrer do tempo diminui com o aumento do tempo em que as amostras são irradiadas, de acordo com o esperado.

Os resultados encontrados corroboram com os dos pesquisadores Aranami e Readman (2007) que ao analisarem a cinética do TCS em água doce e do mar, notaram que corresponde a primeira ordem, em ambas as águas.

Os dados apresentados, neste estudo, mostram que a cinética da fotodegradação do TCS é dependente da concentração inicial. O modelo correspondente é o de primeira ordem, porque os dados se ajustam a uma reta na forma linearizada do modelo. A degradação começa a se acentuar a partir dos 120 minutos, cerca de 20% para a concentração inicial de 1 mg L⁻¹ e cerca de 16% para a concentração inicial de 3 mg L⁻¹.

Santaeufemia *et al* (2019) ao estudarem a cinética de fotodegradação do TCS, como também sua eliminação por meio de biomassa da microalga marinha *Phaeodactylum tricornutum* em culturas expostas à luz e em soluções de água do mar observaram para o processo correspondia ao modelo de primeira ordem.

Figura 13 – Degradação do TCS na água do mar (a) e do Rio Cuiá (b), em função da concentração e do tempo de exposição sob irradiação de luz solar



Ao observar a Figura 13 é possível notar que a partir dos 60 minutos, a taxa de degradação da concentração inicial de 1 mg L⁻¹ é mais acentuada que em

concentrações maiores, de cerca de 29%. Em concentrações mais altas de 5 e 7 mg L⁻¹ a fotodegradação é mais lenta e menos pronunciada, com percentuais de degradação de 11% e 3%, respectivamente.

As taxas de fotodegradação dos compostos orgânicos podem variar em função da estrutura molecular e do tipo de tratamento, que pode ser homogêneo ou heterogêneo. Estes fatores são fundamentais para se conhecer a cinética de degradação.

Por exemplo, Kaur *et al* (2015) avaliaram a degradação fotocatalítica de um fármaco anti-inflamatório, sob irradiação de luz solar e baseado em pontos quânticos de TiO₂, o modelo cinético mais adequado foi de segunda ordem, provavelmente devido a influência do TiO₂ e seus sítios ativos. Lovino *et al* (2019) ao avaliarem o processo de fotólise do TCS usando como parâmetros a concentração inicial do analito, volume da solução, pH e a presença de íons nitrato e ácido húmico identificaram o modelo de primeira ordem na degradação do TCS formando a 2,8-DCDD e 2,4-diclorofenol.

Assim como nas amostras de água mar, o estudo cinético do TCS em água de rio está relacionado ao modelo de primeira ordem, ou seja, a velocidade da reação está diretamente ligada a concentração do composto. Chen *et al* (2016a) ao estudarem a degradação oxidativa do TCS, utilizando o permanganato de potássio para o tratamento de água e esgoto, também observaram que a cinética de degradação do TCS corresponde a primeira ordem.

Em 2015, Constantin *et al*, realizaram um estudo cinético da degradação do TCS sob irradiação UV e TiO₂ com uma variação na concentração de 1 mg L⁻¹ a 13,5 mg L⁻¹, entre 30 e 180 minutos, observaram a cinética do TCS adequada a primeira ordem pelo modelo Langmuir-Hinshelwood, como também o efeito positivo do prolongamento do tempo de irradiação com relação a degradação do analito.

5.8 Estudo de fitotoxicidade do TCS em amostras de água de rio

Os resultados destes ensaios nas amostras de sementes da *Lactuca sativa*, cultivadas em um controle negativo (água de rio), todas as sementes germinaram uniformemente, no entanto com a solução padrão do TCS (controle positivo) na

concentração de 1 mg L⁻¹ 90% germinaram e de maneira não uniforme, apresentando radículas com comprimentos variados, o que evidencia a toxicidade do TCS ao meio ambiente. Ainda é possível notar que a solução de TCS na concentração de 1mg L⁻¹ inibe o crescimento da radícula em 27%, em comparação com o ensaio 7 (ponto ótimo) que inibiu 1% mostrou que o tratamento proposto é eficiente, pois além de degradar 99% do TCS.

De acordo com os dados dispostos na Tabela 12, a fotodegradação do TCS na água do Rio Cuiá, sob irradiação de luz solar, se apresentou tão eficiente quanto o tratamento proposto com incidência de luz artificial, visto que em ambos houve a germinação e crescimento das sementes de alface.

Nos testes de fitotoxicidade foram apresentados apenas os dados referentes à água do Rio Cuiá, pois os altos teores de sais da água do mar não permitiram as sementes de germinarem

Tabela 12 – Resultados da fitotoxicidade (%) do TCS em sementes de *Lactuca Sativa* após fotodegradação do TCS 1 mg L⁻¹ na água do rio, sob radiação UVA e solar

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	PC	TCS*
Luz UVA										
<u>CRRad</u>	78	89	88	93	93	91	99	78	71	73
<u>IRRad</u>	21	11	12	7	7	9	1	22	29	27
<u>GA</u>	95	95	100	100	100	95	100	100	100	90
Luz solar										
<u>CRRad</u>	74	79	81	78	88	74	98	80	66	73
<u>IRRad</u>	26	21	19	22	12	25	2	20	34	27
<u>GA</u>	95	95	95	95	100	95	100	100	100	90

E = ensaios; CRRad = crescimento relativo da radícula; IRRad = inibição relativa do crescimento da radícula; GA = germinação absoluta.

Aparentemente não houve a formação de nenhum subproduto tóxico tanto para fotodegradação do TCS com luz UVA quanto com luz solar. Mais uma vez, o ensaio 7 que foi considerado o ponto ótimo nos planejamentos experimentais, mostrou ser mais eficiente. Para ter certeza da formação ou não de compostos mais tóxicos que o TCS,

seria necessário aplicar um método cromatográfico acoplado a espectrômetro de massas. No ensaio 7 (ponto ótimo) houve a inibição de 2% no crescimento da radícula e todas as sementes germinaram. Ao comparar os tratamentos aplicados, o tratamento com luz artificial se mostra mais eficiente, no entanto apresenta um custo benefício maior. Como a diferença nos percentuais de inibição do crescimento de radícula foi de 1%, o tratamento que utiliza luz solar se mostra mais vantajoso em termos de custo benefício.

Ao realizarem uma pesquisa sobre o uso de plantas como um dispositivo de monitoramento e avaliação do efeito de contaminantes emergentes, Bartron e Penuela (2017), ressaltaram que as plantas acumulam poluentes em níveis de ng L^{-1} em águas e a mg kg^{-1} em solos e nessas concentrações o TCS tem efeito negativo no desenvolvimento das plantas, prejudicando a simbiose e clivagem de nutrientes. Hurtado *et al* (2017), em suas pesquisas, avaliaram a morfologia e a resposta metabólica da *Lactuca Sativa* exposta a contaminantes emergentes e concluíram que a exposição em concentrações ambientalmente relevantes ($\mu\text{g L}^{-1}$) podem causar alterações metabólicas significativas nas plantas, associadas a alterações morfológicas, no teor de clorofila, como também em parâmetros como altura da folha e largura do caule.

Embora a espécie *Lactuca sativa* não seja representativa de ecossistemas aquáticos, as informações encontradas, nestes testes de fitotoxicidade, representam o possível efeito de poluentes em comunidades vegetais próximo a corpos de água contaminadas (SOBRERO e RONCO, 2004).

6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos é possível concluir que:

- O modelo de calibração multivariada para determinação do TCS, em água de mar e de rio, por espectrometria no ultravioleta, apesar de serem estudos preliminares, foi construído e validado mostrando-se eficaz par este fim;
- Embora a espectrofotometria não tenha a sensibilidade analítica na ordem de grandeza em que o TCS é encontrado nas matrizes ambientais, de ng a μgL^{-1} , a associação da calibração multivariada com métodos espectroscópicos permitiu aumento de cerca de 100 vezes a ordem de grandeza do limite de detecção, a redução dos custos nos experimentos e rapidez analítica;
- A utilização de planejamento fatorial 2^3 foi uma ferramenta importante para otimizar o processo de fotodegradação do TCS em água de rio e em água do mar;
- O estudo cinético mostrou que a fotodegradação do TCS, é de pseudo-primeira ordem e independe da fonte de radiação e do tipo da matriz;
- Os testes de fitotoxicidade mostraram que as sementes germinaram e cresceram mais, após a fotólise, indicando a redução da fitotoxicidade apresentada pelo TCS sem nenhum tratamento.

REFERÊNCIAS

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

ANNAMALAI, J.; NAMASIVAYAM, V. Endocrine disrupting chemicals in the atmosphere: Their effects on humans and wildlife, *Environ. Int.* vol 76, p. 78–97, 2015.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/>. Acessado em 16 de novembro de 2019.

ARAÚJO, K. C. Avaliação da utilização da Moringa *Oleifera* Lam no tratamento de efluentes da produção de biodiesel. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, p. 1-63, 2018.

ALLMYR, M.; HARDEN, F.; TOMS, L.M.L.; MUELLER, J.F.; MCLACHLAN, M.S.; ADOLFSSON, E. M.; SANDBORGH-ENGLUND, G. The influence of age and gender on triclosan concentrations in Australian human blood serum. *Sci. Total Environ.* Vol, 393, p. 162–167, 2008.

AZZOUZ A, RASCÓN AJ, BALLESTEROS E. Simultaneous determination of parabens, alkylphenols, phenylphenols, bisphenol A and triclosan in human urine, blood and breast milk by continuous solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry. *J Pharm Biomed Anal.* Vol 119, p. 16-26, 2016.

BARTRONS, M.; PEÑUELAS, J. Pharmaceuticals and Personal-Care Products in Plants. *Trends in Plant Science* vol 22, p. 194-202, 2017.

BENNY, F.; PYCKE, L.; GEER, M.; OVADIA, A.; ALIZEE, M.; ROLF, H. Human fetal exposure to triclosan and triclocarban in an urban population from Brooklyn, New York. *Environ Sci Technol.* vol. 48, p.8831–8838, 2014.

BIANCO, A., et al. New insights into the environmental photochemistry of 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol (triclosan): Reconsidering the importance of indirect photoreactions, *Water Research* vol 10, p. 1-10, 2015

BRERETON, R.G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. *Analyst*, v.125, p. 2125-2154, 2000.

CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de efluentes industriais. Engenho editora técnica. São paulo, 2016.

CARLSON, J.; MIHAELA, I.; STEFAN B, J.; PARNIS, C.; METCALFE, C. D. Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution. *Water Research*, vol 84, p 350-361, 2015.

CAMPANHA, M, B.; GROSSELI, G. M.; AWAN, A. T.; SOUSA, D. N. R.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil, *Environ. Sci. Pollut. Res* vol 22, p.

7936–7947, 2015.

CABALEIRO, N.; PENA-PEREIRA, F.; DE LA CALLE, I.; BENDICHO, C.; LAVILLA, I. Determination of triclosan by cuvetteless UV–vis micro-spectrophotometry following simultaneous ultrasound assisted emulsification–microextraction with derivatization: Use of a micellar-ionic liquid as extractant, vol 99, p. 246-251, 2011.

CAMINO-SÁNCHEZ, F. J.; Zafra–Gómez, F. J.; Dorival-García, N.; Juárez-Jiménez, B.; Vílchez, J. L. Determination of selected parabens, benzophenones, triclosan and triclocarban in agricultural soils after and before treatment with compost from sewage sludge. A lixiviation study. *Talanta*, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.12.031>

CONSTANTIN, L.; NITOI, I.; CRISTEA, I. *et al.* Degradation of Triclosan by TiO₂ – UV Irradiation in Aqueous Solutions. *Rev. Chim. (Bucharest)*, v. 66, n°5, 2015.

CHEN, J.; QU, R.; PAN, X.; WANG, Z. Oxidative degradation of triclosan by potassium permanganate: Kinetics, degradation products, reaction mechanism, and toxicity evaluation. *Water Research* (2016a)

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 16, p. 227-214, 2016.

CHEN, L.; WANG, Z.; JING, Z.; WANG, Z.; CAO, S.; YU, T. Accumulation and Risk of Triclosan in Surface Sediments Near the Outfalls of Municipal Wastewater Treatment Plants. *Bull Environ Contam Toxicol* vol 95, p. 525–529, 2015.

CORTEZ, S. F. Estudo ecotoxicológico de contaminantes de preocupação emergente na baía de Santos, SP. Tese de doutorado. Universidade Estadual Paulista, São Vicente – SP, 2018.

CHEISS, D. Desinfecção de água e efluentes com raios ultravioleta, 2013. *Revista de Tratamento de Águas e Efluentes*. Disponível: <http://www.revistatae.com.br/6102-noticias>

DECOSTE, D. J.; ZUMDAHL, S S. *Introdução À Química – Fundamentos*, ed. 8° Cengage Learning. São Paulo, 2015.

DING, J.; SU, A.; WU, A.; LIN, K. Transformation of triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin by iron and manganese oxides under near dry conditions. *Chemosphere*, vol 133, p. 41-46, 2015.

DHILLON, G. S.; KAUR, S.; PULICHARLA, R.; BRAR, K. S.; CLEDÓN, M.; VERMA, M.; SURAMPALLI, R. Y. Triclosan: Current Status, Occurrence, Environmental Risks and Bioaccumulation Potential. *Int. J. Environ. Res. Public Health* vol 12, p. 5657-5684, 2015.

DRURY, B.; SCOTT, J.; ROSI-MARSHALL, E.; KELLY, J. Triclosan exposure increases triclosan resistance and influences taxonomic composition of benthic bacterial communities. *Environ. Sci. Technol* vol47, p. 8923–30, 2013.

EBELE, J.; MOHAMED, A. A.; STUART, H. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants* vol 3, p. 1-16, 2017.

ERIKSSON, K. M.; JOHANSSON, C. H.; FJELMAN, V.; GREHN, A.; SANLI, K.; ANDERSSON, M. X. BACKHAUS, T. Long-term effects of the antibacterial agent triclosan on marine periphyton communities. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol 34, p. 2067–2077, 2015.

EPA. U. S. Environmental Protection Agency (2006). Ultraviolet disinfection guidance manual for the final long term enhanced surface water treatment rule. (EPA 815-R-06-007).

ECHA, 2017. European chemical agency. Disponível em: <https://echa.europa.eu/home>

GAO, P.; HE, S.; HUANG, S.; LI, K.; LIU, Z.; XUE, G.; SUN, W. Impacts of coexisting antibiotics, antibacterial residues, and heavy metals on the occurrence of erythromycin resistance genes in urban wastewater, *Appl. Microbiol. Biotechnol* vol 99, p. 3971–3980, 2015.

GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M.; PLOEG, M. VAN DER; ZEE, S. E. A. T. M. VAN DE; RITSEMA, C. J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research* vol 3, p. 57-65, 2015.

GROSSELI, M. G. Contaminantes emergentes em estações de Tratamento de esgoto aeróbia e anaeróbia. Tese (doutorado em ciências) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP, 2016.

HURTADO, C.; PARASTAR, H.; MATAMOROS, V.; PIÑA, B.; JOSEP, R.; M. BAYONA. Linking the morphological and metabolomic response of *Lactuca sativa* L exposed to emerging contaminants using GC × GC-MS and chemometric tools. *Scientific Reports*, 2017. Disponível em: <http://10.1038/s41598-017-06773-0>

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia, Estações Automáticas. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesAutomaticas>. Acessado em 25 de outubro de 2019.

IOVINO, P.; CHIANESE, S.; PRISCIANDARO, M.; MUSMARRA, D. Triclosan photolysis: operating condition study and photo-oxidation pathway. *Chemical Engineering Journal*, vol. 377, p. 1-10, 2019.

KARLSSON, M. V., MARSHALL, S., GOUIN, T., BOXALL, A. B. A. Routes of uptake of diclofenac, fluoxetine, and triclosan into sediment-dwelling worms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol 35, p. 836–842, 2015.

KAUR, A.; UMAR, A.; KANSAL, S. Sunlight-driven photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drug based on TiO₂ quantum dots. *Journal of Colloid and*

Interface Science vol 459,p. 257-263 ,2015.

KAUR, I.; GABA, S.; KAUR, S ; KUMAR, R.; CHAWLA, J. Spectrophotometric determination of triclosan based on diazotization reaction: response surface optimization using Box–Behnken design, *Water science and technology*, vol 77, 2018. Disponível em: <https://iwaponline.com/wst/article-abstract/77/9/2204/38629>

KEEN, O.; MCKAY, G.; MEZYK, S.; LINDEN, K.; ROSARIO-ORTIZ, K. Identifying the factors that influence the reactivity of effluent organic matter with hydroxyl radicals. *Water Research*, vol 50, p. 408-419,2014.

KOSERA, V.; CRUZ, T.; CHAVES, E.; TIBURTIUS, E. Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2017.

KOUMAKI, A.; MAMAI, D.; NOUTSOPOULOS, C A.; NIKA, M.; BLETSOU, A.; THOMAIDIS, N.; EFTAXIAS, A.; STRATOIANNI, G. Degradation of emerging contaminants from water under natural sunlight: The effect of season, pH, humic acids and nitrate and identification of photodegradation by-product. *Chemosphere* vol 138, p 675–681, 2015.

KOVACEVIC, V., SIMPSON, A. J., & SIMPSON, M. J. ¹H NMR-based metabolomics of *Daphnia magna* responses after sub-lethal exposure to triclosan, carbamazepine and ibuprofen. *Comparative Biochemistry and Physiology Part D: Genomics and Proteomics*, vol 19, p. 199–210, 2016.

KLEYWEGT, S.; PILEGGI, V.; LAM, Y. M.; ELISES, A.; PUDDICOMB, A.; PURBA, G.; CARO, J. DI; FLETCHER, T. "The contribution of pharmaceutically active compounds from healthcare facilities to a receiving sewage treatment plant in Canada." *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol 35, p.850–862, 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.

JAGINI, S.; KONDA; S., BHAGAWAN, D; HIMABINDU, V. Emerging contaminant (triclosan) identification and its treatment: a review. *SN Appl. Sci* vol1, p. 640, 2019.

LI, Q.; CAI, H.; LI, G.; CHEN, G.; MA, X.; HE, W. Degradation behavior of triclosan by co-exposure to chlorine dioxide and UV irradiation: influencing factors and toxicity changes. *Environmental Science and Pollution Research* vol 25, p. 9391–9401, 2018.

LI, F. H.; YAO, K.; LV, W. Y.; LIU, G. G.; CHEN, P. HUANG, H. P. Photodegradation of Ibuprofen Under UV–Vis Irradiation: Mechanism and Toxicity of Photolysis Products, *Bull Environ Contam Toxicol* vol 94, p. 479–483, 2015.

LIU, A.; GOONETILLEKE, A.; EGODAWATTA, P. Role of Rainfall and Catchment

Characteristics on Urban Stormwater Quality, Springer Singapore, Singapore (2015). Disponível em: <https://www.springer.com/gp/book/9789812874580>

LU, H.; MA, H.; TAOA, G. Spectrophotometric determination of triclosan in personal care products. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol 73, p. 854-857, 2009.

LV, M.; SUN, Q.; XU, H.; LIN, L.; CHEN, M.; YU, C.-P. Occurrence and fate of triclosan and triclocarban in a subtropical river and its estuary. *Marine Pollution Bulletin*, vol 88, p. 383–388, 2014.

MARTÍNEZ-ZAPATA, M., ARISTIZÁBAL, C., & PEÑUELA, G. Photodegradation of the endocrine-disrupting chemicals 4n-nonylphenol and triclosan by simulated solar UV irradiation in aqueous solutions with Fe(III) and in the absence/presence of humic acids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol 251, p. 41–49, 2013.

MARGOT, J.; J.; ROSSI, L.; BARRY, D.A.; HOLLIGER, C. A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants, *Wiley Interdiscip. Rev. Water* (2015)

MARQUES, I., MAGALHÃES-MOTA, G., PIRES, F., SÉRIO, S., RIBEIRO, P. A., & RAPOSO, M. Detection of traces of triclosan in water. *Applied Surface Science*, vol 421, p. 142–147, 2017.

MELNIKOV, F.; KOSTAL, J.; VOUTCHKOVA-KOSTAL, A.; ZIMMERMAN, J. B.; T. ANASTAS, P. Assessment of predictive models for estimating the acute aquatic toxicity of organic chemicals. *Green Chemistry*, vol 18, p. 4432–4445, 2016.

METHATHAM, T.; LU, M.; RATANATAMSKUL, C. Effect of operating parameters on triclosan degradation by Fenton's reagents combined with an electrochemical system, *Desalination and Water Treatment*, vol 52, p. 920-928, 2014.

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.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F.; OHE, P. C. VON DER; UMBUZEIRO, G. A. Occurrence and potential risk of triclosan in freshwaters of São Paulo, Brazil-the need for regulatory actions. *Environmental Science and Pollution Research*, vol 21, p.1850–1858, 2014.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas no Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, vol 40, p 1094-1110, 2017.

MILLER, J.N., MILLER, J. C. *Statistic and chemometrics for analytical chemistry*. 4ª ed, Pentrice Hall: United Kingdom, 2000.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e*

desenvolvimento na ciência e na indústria. Bookman, 4 ed, Porto Alegre, 2010.

PHILIPPE, K. K.; TIMMERS, R.; VAN GRIEKEN, R.; MARUGAN, J. Photocatalytic Disinfection and Removal of Emerging Pollutants from Effluents of Biological Wastewater Treatments, Using a Newly Developed Large-Scale Solar Simulator. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol 55, p. 2952–2958., 2016.

PINTADO-HERRERA, M. G.; GONZÁLEZ-MAZO, E.; LARA-MARTÍN, P. A. Determining the distribution of triclosan and methyl triclosan in estuarine settings. *Chemosphere*, vol 95, p 478–485, 2014.

PYCKE, B. F.; GEER, L. A.; DALLOUL, M.; ABULAFIA, O.; JENCK, A.; HALDEN, R. U. Human fetal exposure to triclosan and triclocarban in an urban population from Brooklyn, New York. *Environ. Sci. Technol* vol48, p. 8831–8838, 2014.

OLANIYAN, L. W. B.; MKWETSHANA, N.; OKOH, A. I. Triclosan in water, implications for human and environmental health *SpringerPlus*, vol 5, p. 1639- 1648, 2016.

ORHON, K. B.; RHON, A. K.; DILEK, F. B.; YETIS, U. Triclosan removal from surface water by ozonation - Kinetics and by-products formation. *Journal of Environmental Management*, vol 204, p. 327-336, 2017.

OECD, Organization for Economic Cooperation and Development, 1984. *Terrestrial Plants: Growth Test. Guideline for Testing of Chemicals N ° 208*. OECD Publications Service, Paris.

REIS, A. L. Q. Índice de sustentabilidade aplicado à bacia do rio Cuiá – João Pessoa-PB. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba – PRODEMA, 2010.

ROBERTS, J.; KUMAR, A.; DU, J.; HEPPLWHITE, C.; ELLIS, D. J.; CHRISTY, A. G.; BEAVIS, S. G. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Australia's largest inland sewage treatment plant, and its contribution to a major Australian river during high and low flow. *Science of The Total Environment* vol 541, p. 1625–1637, 2016.

ROWETT, C. J.; HUTCHINSON, H. T.; COMBER, S. The impact of natural and anthropogenic Dissolved Organic Carbon (DOC), and pH on the toxicity to the crustacean *Gammarus pulex* (L.). *Science of the Total Environment*, vol 565, p 222-231, 2016.

ROCHA, B. A.; OLIVEIRA, A. R. M.; BARBOSA, F. A fast and simple air-assisted liquid-liquid microextraction procedure for the simultaneous determination of bisphenols, parabens, benzophenones, triclosan, and triclocarban in human urine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.052>

RUHÍ, A.; ACUÑA, V.; BARCELÓ, D.; HUERTA, B.; MOR, J. R.; RODRÍGUEZ-MOZAZ, S.; SABATER, S. Bioaccumulation and trophic magnification of

pharmaceuticals and endocrine disruptors in a Mediterranean river food web. *Sci. Total Environ* vol 540, p. 250–259, 2015.

SANTOS, A. P. Desenvolvimento de modelo de calibração multivariada Multiproduto para quantificação de acidez e vitamina C em néctar de frutas e bebidas industrializadas a Base de soja. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão – PR, 2015.

SANTOS, M. M; BREHM, F. A; FILIPPE, T. C.; KNAPIK, H. G.; AZEVEDO, J. C. R. Occurrence and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil: a problem of emerging compounds in an emerging country. *RBRH*, v. 21, p. 603-617, 2016.

SABESP. Companhia de Saneamento Básico de São Paulo. Tratamento de esgotos. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaold=49>. Acesso em 20 de outubro de 2019.

STASINAKIS, A.; PETALAS, A.; MAMAI, P.; THOMAIDIS, N.; GATIDOU, G.; LEKKAS, T. Investigation of triclosan fate and toxicity in continuous-flow activated sludge systems. *Chemosphere*, vol 68, p. 375–381, 2007.

STAMATIS, N.; ANTONOPOULOU, M.; HELAB, D.; KONSTANTINOU, L. Photocatalytic degradation kinetics and mechanisms of antibacterial triclosan in aqueous TiO₂ suspensions under simulated solar irradiation. *J Chem Technol Biotechnol*, vol. 89, p. 1145–1154, 2014.

SANTAEUFEMIA, S., ABALDE, J., & TORRES, E. Eco-friendly rapid removal of triclosan from seawater using biomass of a microalgal species: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* vol , p. , 2019.

SHARIPOVA, A. A., AIDAROVA, S. B., BEKTURGANOVA, N. Y., TLEUOVA, A., KERIMKULOVA, M., YESSIMOVA, O., MILLER, R. Triclosan adsorption from model system by mineral sorbent diatomite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol 532, p. 97–101, 2017.

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.

SILVA, E.; WONG-WAH-CHUNG, P.; BURROWS, H.; SARAHA, M. Photochemical Degradation of the Plant Growth Regulator 2-(1-Naphthyl) acetamide in Aqueous Solution Upon UV Irradiation. *Photochemistry and Photobiology*, vol 89, p. 560-570, 2013.

SILVA, R. P. Estudo da fotodegradação em águas: avaliação da degradação e toxicidade. Tese de doutorado. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2017.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. 9° ed, Cengage Learning, São Paulo – 2017.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa*. IDRC, IMTA, Canadá. p 202, 2004.

STOSKI, J. Utilização de material a base de resina époxi como novo sorvente para o desenvolvimento de barras sortivas e sua aplicação na pré concentração de triclosan e metal triclosan em águas e efluentes. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

TOHIDI, A; CAI, Z. Adsorption isotherms and kinetics for the removal of triclosan and methyl triclosan from wastewater using inactivated dried sludge. *Process Biochemistry*, vol 51, p. 1069-1077, 2016.

TOSIN, A. J.; RADIN, J. N.; JESUS, L. M.; JUNIOR, S. D. A tutela das águas do mar e a preservação das zonas costeiras: uma análise pautada na proteção dos recursos hídricos. Faculdades de Ciências Contábeis e Administração do Vale do Juruena. Disponível em: <http://www.site.ajes.edu.br/direito/arquivos/20131030204040.pdf>

THOMAIDI, V. S.; MATSOUKAS, C.; STASINAKIS, S. A. Risk assessment of triclosan released from sewage treatment plants in European rivers using a combination of risk quotient methodology and Monte Carlo simulation. *Science of the Total Environment* vol. 603–604, p 487–494, 2017.

TIWARI, B.; SELLAMUTHU, B.; OUARDA, Y.; DROGUI, P.; TYAGI, R, BUELNA, G. Review on Fate and Mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresource Technology*, vol 224, p. 1-12, 2017.

TINOCO, J. D. Desinfecção por radiação ultravioleta: estudo do desempenho do processo e avaliação econômica. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

VALDERRAMA, P. Avaliação de figuras de mérito em calibração Multivariada na determinação de parâmetros de Controle de qualidade em indústria alcooleira por Espectroscopia no infravermelho próximo. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2005.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J.W.B.; POPPI, R.J. Estado da Arte de figuras de mérito em calibração multivariada. *Química Nova*, v.32, n.5, p. 1278-1287, 2009.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J.W.B.; POPPI, R.J. Variable selection, outlier detection, and figures of merit estimation in a Partial Least-Squares regression multivariate calibration model. A case Study for the determination of quality parameters in the alcohol industry by near-infrared spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.55, p. 8331-8338, 2007.

VARGAS, V. P. B. Determinación de *Escherichia coli* enteropatógena (ECEP) en agua de mar del Circuito de Playas de la Costa Verde. 2017, p. 1-78. *Biología*. Universidad Ricardo Palma, Lima – Peru.

WANG, L. Z.; DUAN, Z. C.; LIANG, X. M. The degradation of chlorophenols in

seawater under natural conditions. *Int J Environ Res*, 2017. Disponível em: <http://10.1007/s41742-017-0005-7>

WEATHERLY, M. L.; GOSSE, A. J. Triclosan exposure, transformation, and human health effects, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, vol 20:, p. 447-469, 2017.

WEISS, L.; ARBUCKLE, T. E.; FISHER, M.; RAMSAY, T.; MALLICK, R.; HAUSER, R.; LEBLANC, A.; WALKER, M.; DUMAS, P.; LANG, C. Temporal variability and sources of triclosan exposure in pregnancy. *Int. J Hyg. Environ. Health*, vol 218, p. 507-513, 2015.

WILL, A. Avaliação da molhabilidade de filme fino de dióxido de titânio com a utilização da água do mar para análise antincrustante. Engenharia Naval. Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville – Santa Catarina, 2017.

XIAO, Y.; FAN, R.; ZHANG, L.; YUE, J.; WEBSTER, J.; LIM, T. Photodegradation of iodinated trihalomethanes in aqueous solution by UV 254 irradiation. *Water Research* vol 49, p. 275-285, 2014.

XU, R.; SI, Y.; WU, X.; LI, F.; ZHANG, B. Triclosan removal by laccase immobilized on mesoporous nanofibers: Strong adsorption and efficient degradation. *Chemical Engineering Journal*, vol 255, p. 63–70, 2014.

YUVAL, A. A.; ERAN, A. F.; JANINB, W.; OLSSON, O. B.; YAEL, D. Photodegradation of micropollutants using V-UV/UV-C processes: Triclosan as a model compound. *Science of the Total Environment* vol 601–602, p. 397–404, 2017.

YIN, J.; WEI, L.; SHI, Y.; ZHANG, J.; WU, Q.; SHAO, B. Chinese population exposure to triclosan and triclocarban as measured via human urine and nails. *Environ Geochem Health*, vol 38, p. 1125-1135, 2015.

YU, Y., ZHOU, D., & WU, F. (2015). Mechanism and products of the photolysis of hexabromocyclododecane in acetonitrile–water solutions under a UV-C lamp. *Chemical Engineering Journal*, vol 281, p. 892–899, 2015.

YUEH, M. TUKEY, H, R. Triclosan: A Widespread Environmental Toxicant with Many Biological Effects. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* Vol 56, p. 251–72, 2016.

ZHANG, Q. Q.; YING, G. G.; PAN, C. G.; LIU, Y.; ZHAO, J. L. Comprehensive evaluation of antibiotics emission and fate in the river basins of china: source analysis, multimedia modeling, and linkage to bacterial resistance, *Environ. Sci. Technol* vol 49, p. 6772–6782, 2015.