

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**FERNANDA FRERICHS CHIAVENATO**

**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA  
PARA DEGRADAÇÃO DO TRICLOSAN**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PONTA GROSSA**

**2017**

**FERNANDA FRERICHS CHIAVENATO**

**APLICAÇÃO DO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA  
PARA DEGRADAÇÃO DO TRICLOSAN**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento Acadêmico de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi

**PONTA GROSSA**

**2017**



## **TERMO DE APROVAÇÃO**

Aplicação do processo de fotocatalise heterogênea para degradação do  
triclosan

por

Fernanda Frerichs Chiavenato

Monografia apresentada no dia 22 de maio de 2017 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho

---

---

Prof. Dr. Eduardo S. Chaves  
(UTFPR)

---

Prof. Dr. Cesar Arthur M. Chornobai  
(UTFPR)

---

Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi  
(UTFPR)  
Orientadora

---

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins  
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

## **AGRADECIMENTOS**

Nesses parágrafos tentarei me lembrar de todos que fizeram parte dessa importante fase de minha vida, mas peço desculpas de antemão caso eu esqueça de alguém.

Agradeço minha orientadora Profa. Dra. Giane Gonçalves Lenzi, que com muita paciência, dedicação e ensino, me apontou uma direção e guiou nessa pesquisa.

Ao Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves e à Flávia Henrique, que com maestria me ensinaram os métodos analíticos desse trabalho.

Agradeço também à minha família que sempre me apoiou e me deu forças para continuar, mesmo quando as coisas pareciam muito ruins.

Aos meus amigos, que me deram suporte emocional e intelectual durante os meses em que se deu a escrita do trabalho, enfim, a todos que de alguma forma tornaram essa fase mais leve e divertida, muito obrigada.

## RESUMO

CHIAVENATO, Fernanda Frerichs. **Aplicação do processo de fotocatalise heterogênea para degradação do triclosan**. 2017. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

O triclosan é um composto que entra na categoria dos chamados micropoluentes. É encontrado principalmente em artigos de higiene tal como sabonetes, cremes e enxaguatórios bucais. Ele apresenta elevado risco pois sua influência em matrizes ambientais ainda é pouco conhecida e sua remoção nas ETEs é quase nula. O presente trabalho apresenta um processo alternativo para sua remoção: a aplicação da fotocatalise heterogênea utilizando como catalisador o dióxido de titânio com o objetivo a degradação do triclosan. Para tal, foram investigadas as melhores condições de reação fotocatalítica em reator batelada para então realizar a reação em reator de fluxo contínuo. Tanto no reator batelada quanto no de fluxo contínuo o triclosan apresentou elevada porcentagem de degradação, mostrando assim que o método é eficaz.

**Palavras-chave:** Poluentes emergentes. Triclosan. Fotocatalise. Reator de fluxo contínuo.

## ABSTRACT

CHIAVENATO, Fernanda Frerichs. **Application of the heterogenic photo catalysis process in the degradation of triclosan**. 2017. 56 p. Work of Conclusion Course (Graduation in Chemical Engineering) - Federal Technology University - Paraná. Ponta Grossa, 2017.

Triclosan is a substance that fits the criteria of micropollutants and it is commonly found in hygiene articles such as soaps, dental creams and washers. It represents a high risk for its influence in environmental matrices is little known and its removal on the WWTP is almost null. This project presents an alternative process for triclosan removal: the application of heterogenic photo catalysis using as a photo catalyst titanium dioxide having for a goal the degradation of triclosan. For such, the optimal conditions for this reaction were investigated through a batch reactor and then applied to a continuous reactor. In both reactors triclosan has shown an elevated percentage of degradation. This method is presented thus as very effective.

Keywords: Emerging Pollutants. Triclosan. Photo catalysis. Continuous reactor.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fórmula estrutural do triclosan.....	16
Figura 2 – Comparativo entre as fórmulas estruturais do triclosan e do hormônio T <sub>3</sub> .....	18
Figura 3 - Níveis energéticos dos materiais .....	21
Figura 4 - Mecanismo simplificado para fotoativação de um semicondutor .....	23
Figura 5 – Esquema de interferômetro de Michelson.. <b>Error! Bookmark not defined.</b>	
Figura 6 - Arranjo utilizado para experimento em batelada.....	35
Figura 7 – Reator contínuo.....	36
Figura 8 – Resultados de <i>band gap</i> para o dióxido de titânio calcinado a 300 e 500°C. ....	39
Figura 9 - Espectro de FTIR (a) antes e (b) após a fotocatalise.....	40

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de Poluentes Emergentes .....	15
Tabela 2 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.....	20
Tabela 3 - Exemplos de compostos já estudados na fotomineralização de poluentes orgânicos catalisada por TiO <sub>2</sub> .....	24
Tabela 4 – Diferentes arranjos de reação para que fosse possível encontrar as condições ótimas.....	35
Tabela 5 – Resultados da caracterização do catalisador pelo método BET. ....	38
Tabela 6 – Resultados do <i>band gap</i> UV-Vis para o dióxido de titânio.....	39
Tabela 7 – Parâmetros de mérito para determinação de triclosan por HPLC (de 0,1 a 12,0 mg/L). ....	44



## LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

DDT	Dicloro-difenil-tricloroetano
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FDA	Food and Drugs Administration
TH	Thyroid Hormones
UV	Ultravioleta
US	Ultrassom
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
HPLC / CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High Performance Liquid Chromatography)
LD	Limite de Detecção
DPR	Desvio Padrão Relativo
CV	Coefficiente de Variação
DP	Desvio Padrão
CMD	Concentração Média Determinada
IC	Inclinação da Curva
LQ	Limite de Quantificação
BET	Brunauer Emmet e Teller
FTIR	Fourier Transformed Infrared Spectroscopy
POA	Processos oxidativos avançados
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
1.1 OBJETIVOS .....	12
1.1.1 Objetivo Geral .....	12
1.1.2 Objetivos Específicos .....	12
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>14</b>
2.1 MICROPOLUENTES .....	14
2.2 TRICLOSAN .....	15
2.2.1 Características Físico-Químicas do Triclosan .....	16
2.2.2 Ocorrência do Triclosan em Matrizes Ambientais .....	17
2.2.3 Processos de Tratamento Empregados na Remoção do Triclosan .....	19
2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	19
2.3.1 Sistemas Homogêneos .....	20
2.3.2 Sistemas Heterogêneos .....	21
2.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM DIÓXIDO DE TITÂNIO .....	22
2.4.1 Fatores que Influenciam o Processo de Fotocatálise .....	24
2.4.1.1 Concentração do poluente .....	25
2.4.1.2 Forma cristalina, propriedades e concentração do TiO <sub>2</sub> .....	25
2.4.1.3 Presença de oxidantes auxiliares .....	26
2.4.1.4 Efeito da temperatura .....	26
2.4.1.5 Efeito do pH .....	26
2.4.2 Cinética das Reações Fotocatalíticas .....	26
2.4.3 Quantificação da Eficiência das Reações .....	27
2.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE .....	27
2.5.1 Método de caracterização de Brunauer, Emmett, Teller – BET .....	27
2.5.2 Espectroscopia Fotoacústica .....	28
2.5.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	28
2.5.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência .....	28
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>30</b>
3.1 INSTRUMENTAÇÃO .....	30
3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES .....	31
3.3 PROCEDIMENTOS .....	31
3.3.1 Tratamento Térmico do Catalisador .....	31
3.3.2 Caracterização do Catalisador .....	32
3.3.2.1 Determinação da área superficial específica, do volume específico, diâmetro médio de poros, isotermas de adsorção pelo método BET .....	32
3.3.2.2 Caracterização pela espectroscopia fotoacústica .....	33
3.3.2.3 Caracterização pela espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	34
3.3.3 Testes Fotocatalíticos .....	34

3.3.3.1 Reator batelada.....	34
3.3.3.2 Reator contínuo.....	36
3.3.3.3 Fotólise .....	36
3.3.3.4 Adsorção .....	37
3.3.4 Análises .....	37
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>38</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR .....	38
4.1.1 Determinação da área superficial específica, do volume específico, diâmetro médio de poros, isotermas de adsorção pelo método BET .....	38
4.1.2 Caracterização pela espectroscopia fotoacústica .....	38
4.1.3 Caracterização pela espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	39
4.2 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO.....	40
4.2.1 Sensibilidade.....	41
4.2.2 Linearidade .....	41
4.2.3 Precisão.....	42
4.2.4 Limite de detecção.....	43
4.2.5 Limite de Quantificação .....	43
4.3 REAÇÕES EM BATELADA .....	44
4.3.1.1 Determinação das condições ótimas de operação.....	44
4.3.2 Adsorção em batelada .....	45
4.3.3 Fotólise em batelada.....	46
4.4 REAÇÕES EM FLUXO CONTÍNUO .....	47
4.4.1 Reações de degradação do triclosan em fluxo contínuo .....	47
4.4.2 Adsorção em fluxo contínuo.....	49
4.4.3 Fotólise em fluxo contínuo .....	49
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>51</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>52</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Pelos últimos trinta anos, pesquisas sobre poluição aquática se dirigiram a poluentes prioritários comuns, como por exemplo bifenilas policloradas, metais potencialmente tóxicos, hidrocarbonetos poliaromáticos, DDT (dicloro-difenil-tricloroetano) e seus derivados, entre outros. Atualmente, devido à redução da emissão destes compostos e do desenvolvimento bem como o surgimento de novas tecnologias de análise, a identificação de diversas substâncias, conhecidas como micropoluentes, se torna mais complexa. Provenientes do uso doméstico, presentes em rios, lagos, efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETE) e água de abastecimento urbano, essas substâncias são encontradas ativas em concentrações tão pequenas – nanogramas por litro – que causam enorme preocupação e são chamados de micropoluentes (ou poluentes emergentes); são eles o triclosan, a cafeína e outros compostos utilizados como medicamentos (exemplos: ácido salicílico, paracetamol, atenolol, entre outros) (MELO, 2010).

Os micropoluentes podem apresentar atividade biológica em concentrações baixíssimas como é o caso dos desreguladores endócrinos e os antimicrobianos. Esse fato tem causado inquietação em grande parte da população e pesquisadores da área ambiental e, com isso, as pesquisas voltadas aos micropoluentes vêm ganhando cada vez mais destaque. Um estudo monitorando poluentes em 15 capitais brasileiras, indicou que em 92% das amostras foram detectados cafeína, indícios de triclosan, fenolftaleína e atrasina (INSTITUTO NACIONAL DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS ANALÍTICAS AVANÇADAS, 2014). O triclosan, composto a ser estudado neste projeto, está presente em antissépticos e é extensivamente utilizado em produtos de higiene.

Considerando a possibilidade de uma ampla variedade de efeitos desconhecidos e riscos potenciais, a poluição causada pelos poluentes emergentes, que podem ter as fontes de água para abastecimento como receptáculos finais, deve ser aplacada (MELO, 2010).

Entretanto, os métodos utilizados no tratamento de esgoto doméstico e de águas de abastecimento são praticamente ineficazes na remoção de substâncias com atividade biológica. Por isso, faz-se necessário o desenvolvimento de processos de tratamento mais apropriados como, por exemplo, os processos oxidativos avançados (POA).

Os POAs se caracterizam por poder transformar contaminantes orgânicos em gás carbônico, água e ânions inorgânicos por meio de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes. São processos limpos e não seletivos, podendo ser utilizados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa quanto em fase gasosa. Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, e o restante, de homogêneos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem despertado grande interesse, isto se deve à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes. Essa tecnologia destrutiva pode promover a total degradação dos poluentes orgânicos para  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . O processo envolve a ativação de um material semicondutor como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CdS}$  e  $\text{ZnS}$ , por luz solar ou artificial.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Aplicar o processo de fotocatalise heterogênea, utilizando o catalisador dióxido de titânio, para a degradação do triclosan.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o catalisador utilizado, por meio de análises de Espectroscopia Fotoacústica, pelo método de Brunauer, Emmet e Teller (BET) e também pela espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Avaliar a cinética da reação fotocatalítica no reator batelada em diferentes condições de operação;
- Otimizar os parâmetros envolvidos no processo de fotocatalise como pH, temperatura de calcinação e massa de catalisador;
- Aplicar as condições ótimas de operação, previamente obtidas no reator batelada, em um reator de fluxo contínuo;

- Realizar a reação apenas com radiação (fotólise) e apenas com o catalisador (adsorção).

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 MICROPOLUENTES

Atualmente, a poluição ambiental pode ser apontada como um dos grandes problemas tanto dos países desenvolvidos quanto dos países em desenvolvimento. Com a evolução da qualidade de vida populacional, houve também o aumento do consumo e, conseqüentemente, do descarte de resíduos em quantidades cada vez maiores no meio ambiente (TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014).

A poluição decorre de uma série de fatores, como o mau uso dos recursos naturais, a ineficiência da legislação e a carência de consciência ambiental por parte da população. Pode-se acrescentar também que a falta de conhecimento em relação aos prejuízos do uso de uma série de compostos, ou mesmo processos e comportamentos incorretos contribuem para a gravidade do problema (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Dentre os tipos de poluição, destaca-se a poluição hídrica. Sabe-se que a maior parte da água doce renovável e acessível do mundo é utilizada em atividades domésticas, industriais e agrícolas, e que muitas dessas atividades levam a poluição das águas com a inserção de incontáveis substâncias presentes em detergentes, fármacos, hormônios sintéticos e naturais, produtos de uso pessoal, entre outros.

O tratamento de macropoluentes (que ocorrem em concentrações de ordem  $10^{-6}$  a  $10^{-3}$  g/L) é relativamente bem conhecido. Contudo, estimar o impacto de micropoluentes (em concentrações da ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-6}$  g/L) no ambiente aquático é bem mais complexo e requer técnicas analíticas avançadas para avaliar a ocorrência em matrizes ambientais, biodisponibilidade e efeitos biológicos desses poluentes avulsos e em presença de outros compostos (MELO, 2010). Nesse grupo dos micropoluentes, substâncias de origem natural ou sintética, assim como alguns microorganismos, quando não inseridas em programas de monitoramento oficial, mas com suspeitas de potencialmente produzirem algum efeito adverso são chamadas de poluentes emergentes (INSTITUTO NACIONAL DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS ANALÍTICAS AVANÇADAS, 2014).

O número dos poluentes emergentes é muito grande (alguns exemplos são apresentados na Tabela 1) e, recentemente, alguns deles têm mostrado efeitos

preocupantes associados à sua toxidez e atividade estrogênica. Entre os poluentes emergentes, merecem destaque a classe dos fármacos, visto que apresentam atividade biológica, em especial o biocida triclosan, amplamente utilizado em produtos de higiene pessoal e ativo em concentrações baixíssimas.

**Tabela 1 - Exemplos de Poluentes Emergentes**

<b>Composto</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Uso</b>
Triclosan	$C_{12}H_7Cl_3O_2$	Antibacteriano e antifúngico
Cafeína	$C_8H_{10}N_4O_2$	Estimulante
Atenolol	$C_{14}H_{22}N_2O_3$	$\beta$ bloqueador
Paracetamol	$C_8H_9NO_2$	Analgésico
Ácido Salicílico	$C_7H_6O_3$	Analgésico
Atrásina	$C_8H_{14}ClN_5$	Herbicida
Diazepan	$C_{16}H_{13}ClN_2O$	Ansiolítico
Poliparabeno	$C_{10}H_{12}O_3$	Cosmético
Ibuprofeno	$C_{13}H_{18}O_2$	Anti-inflamatório
Fluoxetina	$C_{17}H_{18}F_3NO$	Antidepressivo
Diclofenaco	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	Analgésico

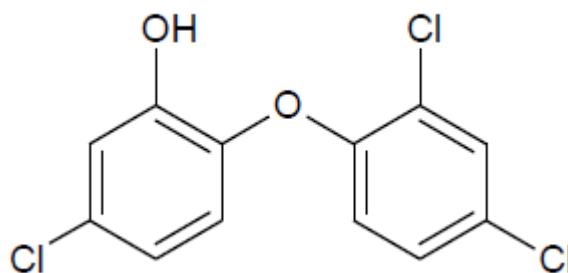
**Fonte: Adaptado de Fernandez et. al (2014, p.133).**

## 2.2 TRICLOSAN

O triclosan (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol), composto orgânico, sintético e lipofílico, é um potente antimicrobiano de amplo-espectro, conhecido comercialmente como Irgasan ou Irgacare, capaz de inibir o crescimento de fungos, vírus e bactérias. Sua molécula possui um grupo fenol e átomos de cloro substituídos, como se vê na Figura 1 (TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014; SCHWEIZER, 2001).



Figura 1 - Fórmula estrutural do triclosan



Fonte: Melo (2010).

Este composto atua, em baixas concentrações, como bacteriostático, inibindo o crescimento de bactérias e, em elevadas concentrações como bactericida, inativando as bactérias por meio do rompimento da parede celular (AIELLO, LARSON e LEVY, 2007). Nos últimos 40 anos, o triclosan se tornou o mais empregado bisfenol e é utilizado em muitos produtos de higiene pessoal e por profissionais de saúde no mundo inteiro. Nesses estão inclusos sabonetes de mão, paramentação médica, sabonetes líquidos de banho, sabonetes desodorantes, cremes de mão, cremes dentais, enxaguatórios bucais, desodorantes, entre outros (SCHWEIZER, 2001).

No Brasil, segundo a Resolução RDC 79/2000 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, o triclosan é um conservante que tem seu uso liberado em produtos de higiene pessoal na concentração máxima de 0,30% em volume (ANVISA, 2000). Entretanto, em setembro de 2016, nos Estados Unidos, o órgão fiscalizador responsável, o FDA – Food and Drug Administration – proibiu a venda de sabonetes bactericidas para consumo sem receita médica que contenham triclosan e outros compostos similares. Isto deve-se ao fato de que os produtores desses sabonetes falharam em comprovar uma diferença significativa entre sabonetes que contém compostos bactericidas, como o triclosan, e sabonetes sem esses compostos (FDA, 2016).

### 2.2.1 Características Físico-Químicas do Triclosan

O triclosan possui uma massa molecular de 289,54 g/mol e é pouco solúvel em água (aproximadamente 10 mg/L a 20°C), exceto em pH alcalino. É hidroliticamente estável e relativamente não volátil (pressão de vapor de  $4 \times 10^{-6}$  mmHg

a 20°C). Sua hidrofobia é considerada alta, sendo estimado seu coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) igual a 5,4, o que sugere que, na forma protonada, esse composto possa ser absorvido pelos sedimentos de ambientes aquáticos (SINGER, MÜLLER, *et al.*, 2002; MCAVOY, SCHATOWITZ, *et al.*, 2002).

### 2.2.2 Ocorrência do Triclosan em Matrizes Ambientais

Sabendo que o triclosan é um composto muito utilizado em produtos de higiene pessoal, espera-se que, após ser utilizado, resíduos contendo esse composto sejam liberados nos sistemas de coleta de esgoto, chegando até as estações de tratamento de esgoto (ETEs). De fato, o triclosan, tem sido encontrado em diversas amostras ambientais, tais como águas de superfície, efluentes de ETE e sedimentos (MELO, 2010). Na Suíça, um estudo realizado por Lindström *et al.* (2002) encontrou concentrações de triclosan em afluentes de ETEs de 110 a 650 ng/L, o que segundo eles representa um consumo de triclosan de aproximadamente 2 kg por pessoa por ano. Por outro lado, no Brasil, um estudo realizado para determinar a presença de cafeína em águas tratadas também mostra a presença de triclosan nessas águas (INSTITUTO NACIONAL DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS ANALÍTICAS AVANÇADAS, 2014).

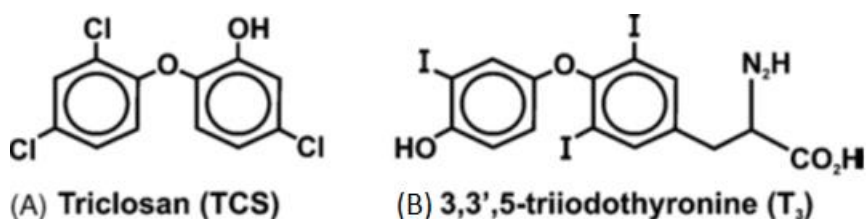
A permanência do triclosan no ambiente e seus impactos adversos dão origem a uma preocupação crescente, principalmente devido à possibilidade da biotransformação desse composto em outros de maior toxicidade e de maior persistência, como as dioxinas e os clorofenóis. O triclosan, quando em solução aquosa, sob exposição solar e especialmente em pH alcalino, sofre fotólise e é decomposto em vários tipos de dibenzodioxinas policloradas. Essas possíveis transformações, somadas à constante introdução do triclosan em ambientes aquáticos têm aumentado o interesse nos efeitos à longo prazo na vida aquática pela exposição a esse composto (TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014).

Orvos *et al.* (2002) em seu estudo avaliaram a toxicidade causada a vários organismos, como microrganismos de lodos ativados, algas, invertebrados e peixes pelo triclosan. Segundo eles, a alga *Scenedesmus subspicatus* foi a mais suscetível ao composto, tendo seu crescimento inibido. Entretanto, com o tempo de exposição

acabado, a alga voltou a crescer, fato que indica que esse biocida interfere no crescimento ao inativar as células da alga sem, no entanto, matá-las.

Um outro estudo sugere que a semelhança da estrutura do triclosan aos hormônios tireoidianos, no inglês TH (Figura 2), pode indicar que este contaminante químico (triclosan) pode modular a ação destes hormônios. Os THs desempenham um papel crucial no desenvolvimento normal de muitas espécies e isso é mais evidente durante o estágio de transição da vida dos girinos, onde o aumento dos níveis endógenos de TH agem para iniciar um processo metamórfico coordenado que afeta a maioria dos tecidos (VELDHOEN, SKIRROW, *et al.*, 2006). Nesse estudo, conduzido por Veldhoen *et al.* (2006) os resultados, no contexto de girinos *R. catesbeiana* submetidos à indução precoce de metamorfose, sugerem que o triclosan, nas concentrações de exposição encontrados nos efluentes liberados para o ambiente aquático, pode agir para interromper o desenvolvimento mediado pelos THs.

**Figura 2 – Comparativo entre as fórmulas estruturais do triclosan e do hormônio T<sub>3</sub>**



**Legenda:** a) fórmula estrutural do triclosan; b) fórmula estrutural do hormônio T<sub>3</sub>.

**Fonte:** Veldhoen *et al.*, 2006.

Outros estudos conduzidos com peixes medaka relatam que a exposição dos peixes a altas concentrações de triclosan é letal. Em baixas concentrações o triclosan não teve nenhum efeito significativo no sexo resultante dos peixes adultos. No entanto, o efeito no comprimento das nadadeiras sugere que este químico pode ser androgênico (ISHIBASHI, MATSUMARA, *et al.*, 2004; FORAN, BENNET; BENSON, 2000).

O uso disseminado do triclosan, além de causar efeitos agudo e crônicos em diversos organismos em ecossistemas aquáticos, também tem sido relacionado ao desenvolvimento de bactérias resistentes a antibióticos (efeito conhecido como resistência cruzada) (SCHWEIZER, 2001).

### 2.2.3 Processos de Tratamento Empregados na Remoção do Triclosan

As estações de tratamento de esgoto são projetadas para a remoção de sólidos suspensos, matéria orgânica suspensa e solúvel e, em alguns casos, a remoção de nitrogênio e fósforo (MELO, 2010). Embora parte do triclosan, em uma ETE, seja removida por adsorção e/ou biodegradação durante o tratamento (SINGER, MÜLLER, *et al.*, 2002), concentrações significativas de triclosan têm sido encontradas nos efluentes dessas estações (INSTITUTO NACIONAL DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS ANALÍTICAS AVANÇADAS, 2014).

A atual configuração dessas plantas de ETE não é adequada para a remoção de triclosan devido às concentrações em que é comumente encontrado nos efluentes. Esse composto quando associado com matéria orgânica dissolvida, pode ser transportado ao longo da ETE sem sofrer qualquer modificação (KHANAL, XIE, *et al.*, 2006).

Em virtude disso, diversas alternativas de tratamentos têm sido avaliadas, para aumentar os níveis de remoção do triclosan – e de outros micropoluentes – em matrizes aquosas.

Dentre esses tratamentos alternativos, é possível citar processos de lodo ativado, ozonização, irradiação UV, adsorção em carvão ativado (MELO, 2010) e, o que será enfoque no presente trabalho, a fotocatalise heterogênea.

## 2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POAs) são representados por um grupo de técnicas caracterizadas pela geração de radicais livres, como por exemplo, o radical hidroxila ( $OH^{\cdot}$ ) (TIBURTIUS; SCHEFFER, 2014).

Esses processos se caracterizam por poder degradar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, por meio de reações de decomposição que envolvem espécies transitórias oxidantes. São também processos não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser utilizados em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em fase sólida (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Reações envolvendo oxidantes fortes como ozônio, peróxido de hidrogênio, semicondutores e irradiação ultravioleta geram os radicais hidroxila necessários para as reações de decomposição dos contaminantes orgânicos. Segundo Teixeira e Jardim (2004) “os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto os demais são chamados homogêneos”. Os principais sistemas de processos oxidativos avançados são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados**

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O <sub>3</sub> /UV			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV			
Feixe de elétrons	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV	Eletro-Fenton
US	O <sub>3</sub> /OH <sup>•</sup>	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (Fenton)		
UV/US			

Fonte: Adaptado de Teixeira e Jardim (2004) *apud* Huang *et al.* (1993).

Os POAs são muito atrativos por apresentarem uma série de vantagens. Entre elas é possível citar a possibilidade de mineralização do poluente e não apenas transferi-los de fase; sua utilização para compostos refratários a outros tratamentos; a transformação dos produtos refratários em compostos biodegradáveis; a utilização concomitantemente a outros processos; seu forte poder oxidante, com cinética de reação elevada; usualmente não necessitam de pós tratamento ou disposição final; tendo sido utilizado oxidante suficiente por tempo suficiente, mineralizam o contaminante e não geram subprodutos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

### 2.3.1 Sistemas Homogêneos

A decomposição do poluente orgânico pode ser feita por meio de dois mecanismos diferentes, em sistemas homogêneos: fotólise direta com ultravioleta (UV) e pela geração de radicais hidroxila (sua geração pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes e, também pela oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultrassom e plasma) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

### 2.3.2 Sistemas Heterogêneos

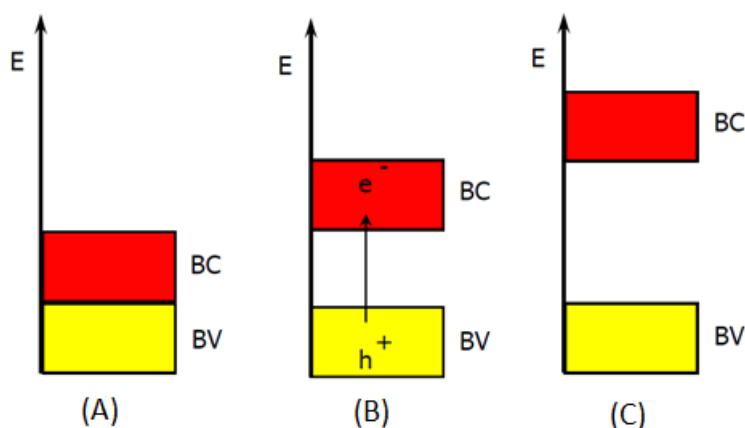
Os sistemas heterogêneos, como já citado, contam com a presença de catalisadores sólidos, substâncias essas que alteram a velocidade de reação para se atingir o equilíbrio químico, sem, no entanto, serem consumidas.

Segundo Davis *et al.* (1989):

Semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região de energia mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais.

A região entre essas duas bandas é chamada de *band-gap*. A energia mínima necessária para excitar um elétron e promovê-lo de uma região para a outra é a energia de *band-gap*. Os catalisadores são classificados, de acordo com a sua condutividade em: condutores, semicondutores e não condutores. A Figura 3, apresenta, esquematicamente, a diferença entre eles (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Figura 3 - Níveis energéticos dos materiais



Legenda: a) material condutor; b) material semicondutor; c) material não condutor.

Fonte: Adaptado de Davis *et al.* (1989).

São mencionados na literatura diversos catalisadores semicondutores, tais como  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ , kaolin,  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$ . Dentre eles, o mais utilizado é o dióxido

de titânio pois possui algumas vantagens sobre os outros, como por exemplo, seu baixo custo, não toxicidade, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em uma larga faixa de pH, possibilidade de imobilização em suporte e de ativação solar (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

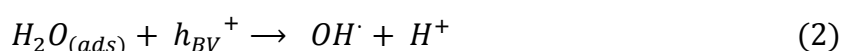
## 2.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio, por ser um material semiconductor, em seu estado normal, não conduz eletricidade, porém, quando irradiado com fótons ( $h\nu$ ) com energia maior ou igual à energia de *band-gap*, elétrons são excitados e promovidos da banda de valência para a banda de condução, gerando pares elétron/lacuna ( $e_{BC}^-/h_{BV}^+$ ), representado pela Equação 1.



Esses pares de elétron/lacuna podem ser recombinados internamente ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície, uma recombinação externa pode ocorrer ou o par elétron/lacuna pode participar de reações de oxi-redução, com absorção de espécies tais como  $H_2O$  e  $OH^-$ , segundo as Reações 2 e 3.

Reação entre a lacuna da BV e a água adsorvida:

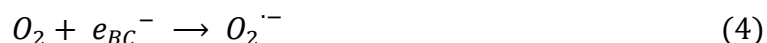


Reação entre a lacuna da BV e os grupos  $OH^-$  na superfície da partícula de  $TiO_2$ :

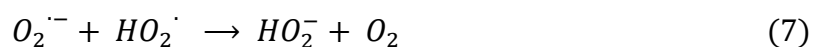
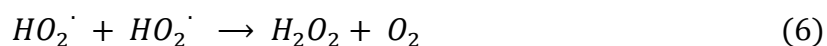


Além disso, “sabe-se que o oxigênio tem um importante papel nas reações mediadas por semicondutores, aprisionando o elétron da BC como íon radical superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ), evitando o processo de recombinação elétron-lacuna e desencadeando uma série de reações, que levam à formação e quebra de peróxido de hidrogênio” (TEIXEIRA; JARDIM, 2004), reações essas, que são mostradas pelas Equações 4 a 10.

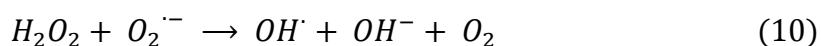
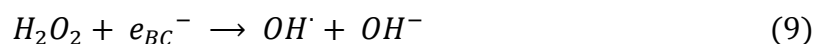
Formação do íon radical superóxido:



Formação de peróxido de hidrogênio:

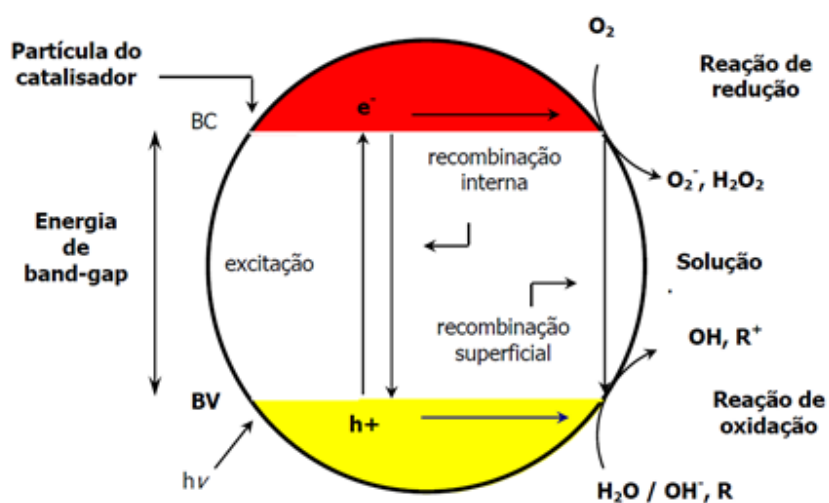


Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:



A Figura 4 indica, simplificada, um mecanismo para a fotoativação de um catalisador semiconductor.

Figura 4 - Mecanismo simplificado para fotoativação de um semiconductor



Fonte: Teixeira e Jardim (2004) *apud* Suri *et al.* (1993).



A utilização de processos de degradação fotocatalíticos com semicondutores é vista, atualmente, como método promissor na remoção de contaminantes. A fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  já tem sido utilizada na degradação de várias classes de compostos, sendo que na Tabela 3, são apresentados alguns deles.

**Tabela 3 - Exemplos de compostos já estudados na fotomineralização de poluentes orgânicos catalisada por  $\text{TiO}_2$**

<b>Classe</b>	<b>Exemplos</b>
Alcanos	Parafina, isoctano, metilciclohexano
Haloalcanos	Tetraclorometano, 1,1-difluoro-1,2,2-tricloroetano
Álcoois alifáticos	Álcool isopropílico, etanol, 1,4-pentadiol
Ácidos carboxílicos alifáticos	Fórmico, etanóico, oxálico
Alcenos	Propeno, ciclohexeno
Haloalcenos	Percloroeteno, trifluorpropeno
Aromáticos	Benzeno, naftaleno
Haloaromáticos	Clorobenzeno, 1,2-diclorobenzeno
Fenóis	Fenol, hidroquinona, metilhidroquinona
Ácidos carboxílicos aromáticos	Benzóico, ftálico, salicílico
Polímeros	Polietileno, PVC
Surfactantes	SDS, polietileno glicol, benzeno sulfonato de sódio
Herbicidas	Atrasina, propetrina, bentazon
Pesticidas	DDT, paration, lindane
Corantes	Azul de metileno, alaranjado de metila, fluoresceína

**Fonte: adaptado de Teixeira e Jardim (2004) *apud* Mills *et al.* (1993).**

#### 2.4.1 Fatores que Influenciam o Processo de Fotocatálise

Existem vários fatores que podem influenciar uma reação de fotocatalise, aumentando e/ou diminuindo a velocidade de reação, como por exemplo, a concentração do poluente, as propriedades, a concentração e a forma cristalina do  $\text{TiO}_2$ , a presença e concentração de oxidantes auxiliares ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ), temperatura e pH (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

#### 2.4.1.1 Concentração do poluente

Segundo Teixeira e Jardim (2004), a taxa de oxidação fotocatalítica varia com a concentração inicial do poluente. No início a taxa de oxidação aumenta com o aumento da concentração de substrato e, após atingir um valor crítico, a taxa de oxidação não é mais alterada por mudanças na concentração de poluente.

A cinética de fotomineralização depende da facilidade com a qual o composto é oxidado e de quanto ele é adsorvido na superfície do catalisador. Para a maioria dos poluentes orgânicos, as cinéticas de reação são descritas pela equação de Langmuir-Hinshelwood (Equação 11).

#### 2.4.1.2 Forma cristalina, propriedades e concentração do TiO<sub>2</sub>

O dióxido de titânio pode estar em três formas cristalinas: anatase, rutilo e brookite. A forma brookite é a menos utilizada e, a anatase é a mais ativa, uma vez que a alta capacidade de fotoabsorver o oxigênio molecular e suas formas ionizadas e sua baixa recombinação elétron-lacuna, conferem a esta forma cristalina melhores propriedades fotocatalíticas. Entretanto, a forma cristalina não é o fator mais importante para definir a atividade do catalisador. Essa atividade é intimamente ligada ao método de preparação, área superficial, distribuição de tamanho, porosidade e densidade superficial dos grupos hidroxila (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Admite-se que os radicais  $OH^\cdot$  são as espécies oxidantes dominantes nos POAs e, como são produzidos na superfície do catalisador, é esperado que o aumento de sítios ativos no catalisador ocasionem maior produção desses radicais, resultando em maiores taxas de degradação. Isso acontece até um valor limite, sugerindo que há uma área superficial específica ótima, que tem como resultado uma remoção de poluentes máxima (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

O TiO<sub>2</sub> pode ser utilizado em suspensão ou ser suportado. Os sistemas em suspensão são mais eficientes quando comparados aos suportados, pois existe menos resistência à transferência de massa entre os radicais e os compostos orgânicos. Quando em suspensão, o aumento da sua concentração aumenta a taxa de fotomineralização até um valor limítrofe e, acima deste, pode ocorrer uma turbidez excessiva da solução, impedindo a passagem da luz (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

#### 2.4.1.3 Presença de oxidantes auxiliares

O oxigênio é o mais empregado oxidante pois desempenha um papel indispensável nas reações fotocatalíticas, pois está inserido na estequiometria da reação. Ainda, o oxigênio desempenha um papel de receptor de elétrons, diminuindo o efeito da recombinação dos pares elétron-lacuna, uma das mais notáveis preocupações nos POAs, pois reduz a concentração de lacunas e, assim, dos radicais  $OH^\cdot$  (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

#### 2.4.1.4 Efeito da temperatura

Geralmente, a temperatura tende a aumentar a velocidade de maior parte das reações, entretanto, a velocidade das reações fotoquímicas não sofre grande influência dela, já que são reações iniciadas por absorção de fótons e não de calor (TEIXEIRA; JARDIM, 2004 *apud* GÁLVEZ *et. all*, 2001).

#### 2.4.1.5 Efeito do pH

O pH pode afetar as propriedades superficiais do catalisador, incluindo a carga das partículas, o tamanho dos agregados e as posições das BC e BV (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Para o dióxido de titânio, o pH geralmente utilizado é de 6,25 o que significa que sua superfície é positivamente carregada em meio ácido (SON, KO e ZOH, 2009).

### 2.4.2 Cinética das Reações Fotocatalíticas

A equação de Langmuir-Hinshelwood descreve a cinética de degradação fotocatalítica. Ela sugere um mecanismo de reação em que coexistem dois parâmetros, um pré-equilíbrio de adsorção e uma reação superficial lenta.

Matematicamente, a taxa pode ser descrita como uma função da concentração do soluto pela Equação 11 (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

$$r = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + k \cdot C} \quad (11)$$

onde:

$r$  é a taxa de oxidação fotocatalítica;

$K$  é a constante de velocidade da reação;

$k$  é a constante de adsorção;

$C$  é a concentração do poluente.

### 2.4.3 Quantificação da Eficiência das Reações

É difícil, ainda hoje, com o aumento da aplicação dos POAs, definir seu desempenho real, uma vez que existe uma falta de padronização nos parâmetros experimentais avaliados (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Entretanto, para o presente projeto, a eficiência será calculada por meio de análises cromatográficas no HPLC.

## 2.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE

### 2.5.1 Método de caracterização de Brunauer, Emmett, Teller – BET

O Método de BET ou ainda Teoria de Adsorção Multimolecular é uma teoria matemática com o objetivo de descrever a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida e serve como base para uma técnica de análise importante para medição de área superficial específica de um material. O método de BET é considerado uma extensão à teoria de Langmuir (LOWELL; SHIELDS, 1991).

Esse método relaciona a quantidade de gás adsorvido em uma amostra e a pressão gerada por esse processo físico, podendo assim determinar a área específica superficial da amostra, bem como o volume e o diâmetro médio dos poros de uma amostra.

### 2.5.2 Espectroscopia Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica está baseada num efeito de absorção de luz que é observado quando um gás em uma célula fechada é irradiado com um feixe modulado de radiação de um comprimento de onda que é absorvido pelo gás. A radiação que é absorvida causa um aquecimento periódico do gás, que por sua vez resulta em flutuações regulares de pressão dentro da câmara. Se a frequência de modulação está no intervalo de frequência acústica, estes pulsos de pressão podem ser detectados por um microfone sensível (HOLLER *et. al*, 2009).

### 2.5.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, ou FTIR (do inglês *fourier transformed infrared spectroscopy*), consiste, basicamente, na geração de um interferograma, utilizando-se de um interferômetro tipo Michelson ou configuração derivada. Os espectros são obtidos pelo cálculo da transformada de Fourier do referido interferograma (ALVES, 2017).

Em posse do interferograma, é aplicada a transformada de Fourier gerando um espectro idêntico ao da espectroscopia de infravermelho convencional ou dispersiva (ALVES, 2017).

### 2.5.4 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A cromatografia compreende um grupo diversificado e importante de métodos que permitem a separação, identificação e determinação de componentes muito semelhantes de misturas complexas. Muitas dessas separações são impossíveis por outros métodos. Em todas as separações cromatográficas, a amostra é transportada por uma fase móvel, que na cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE, é uma fase líquida. Essa fase móvel é, então, forçada a passar através de uma fase estacionária imiscível fixa, colocada em uma coluna. As duas fases são escolhidas de modo que os componentes da mistura se distribuam entre as fases móvel e estacionária em graus variados. Os componentes que são retidos mais fortemente na

fase estacionária movem-se mais lentamente no fluxo da fase móvel. Ao contrário, os componentes que interagem mais fracamente com a fase estacionária movem-se mais rapidamente. Como consequência dessas velocidades de migração diferentes, os componentes da amostra são separados em bandas ou zonas discretas, que podem ser analisadas qualitativa e/ou quantitativamente (HOLLER *et. al*, 2009).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 INSTRUMENTAÇÃO

A preparação do catalisador, bem como as reações em batelada e em reator contínuo e a análise cromatográfica foram realizadas nos laboratórios da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. As caracterizações do catalisador foram realizadas nos laboratórios da Universidade Estadual de Maringá.

Para a preparação do catalisador foi efetuada a calcinação do mesmo com rampas de temperaturas em Mufla Quimis modelo 318D24, as caracterizações BET, espectroscopia fotoacústica e espectroscopia de infravermelho foram realizadas nos equipamentos QUANTACHROME Analyzer – Model Nova-1200, Tescan, Vega 3 LMU) equipado com detector com sistema de energia dispersiva (EDS) (Oxford, AZTec Energy X-Act); monocromador Oriel, modelo 77250 e espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Varian 7000), respectivamente.

Para o preparo das soluções de triclosan, foram utilizadas pipetas volumétricas e balões volumétricos de borossilicato e água ultra-pura obtida pelo uso do equipamento MiliQ-Gehaka Master System-MS 2000.

Para a verificação do pH das soluções foi utilizado o equipamento pH/mV meter da Hanna Instruments Brasil.

Para a realização da reação em batelada de fotocatalise foi utilizado um reator de borossilicato de 1L, uma lâmpada de vapor de mercúrio da marca Avant de 125W, um sistema de resfriamento que contava com um banho ultratermostático modelo SL-152/10, um agitador Fisatom modelo 752A e uma bomba de ar VigoAr 60. Para a reação em fluxo contínuo: uma bomba Watson Marlow 120S. Para medir a incidência de luz foi utilizado um sensor de UV da marca Sentry no modelo ST513.

Para a centrifugação das alíquotas foi utilizada uma centrífuga Excelsa Baby II Modelo 206-R nº 673 e, para a análise cromatográfica, um cromatógrafo líquido de alta eficiência da marca YL Clarity modelo 9100 equipado com uma pré-coluna, coluna C-18 de fase reversa e detector de ultravioleta visível (UV-VIS).

## 3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

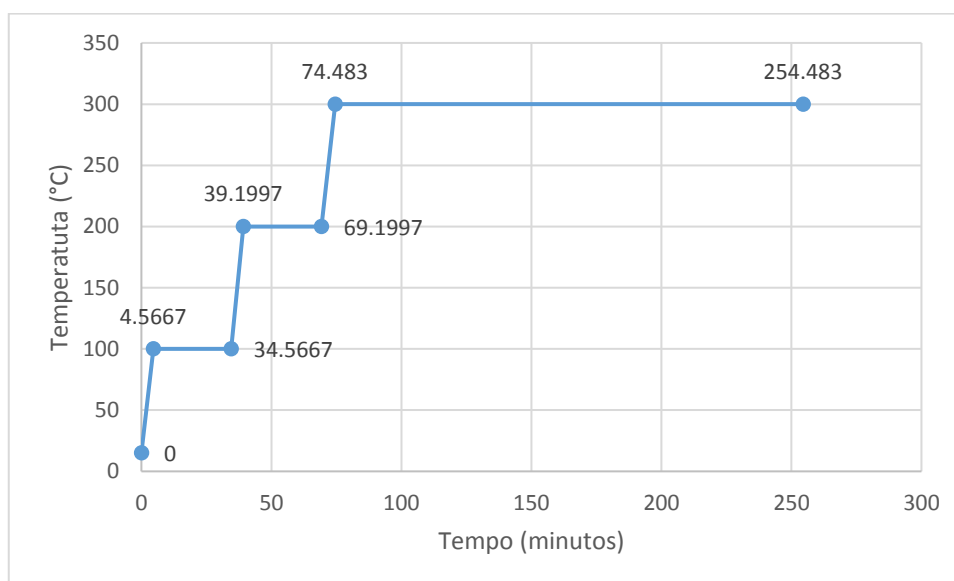
- Acetonitrila (UHPLC – Supergradiente) PAI-ACS – CH<sub>3</sub>CN. Panreac - AppliChem. Lote 0000475265;
- Triclosan – Merck;
- Óxido de Titânio IV P.A – (TiO<sub>2</sub>) – Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Lote 78956;
- Solução Básica de NaOH em concentração de 0,1 mol/L;

## 3.3 PROCEDIMENTOS

### 3.3.1 Tratamento Térmico do Catalisador

Para remover possíveis resíduos e umidade da superfície do catalisador e modificar a estrutura do TiO<sub>2</sub> o mesmo foi tratado termicamente por meio da calcinação. A amostra de catalisador foi introduzida na mufla e, por meio de rampas de temperatura apresentadas nos Gráficos 1 e 2 essa amostra foi calcinada a 300°C e a 500°C.

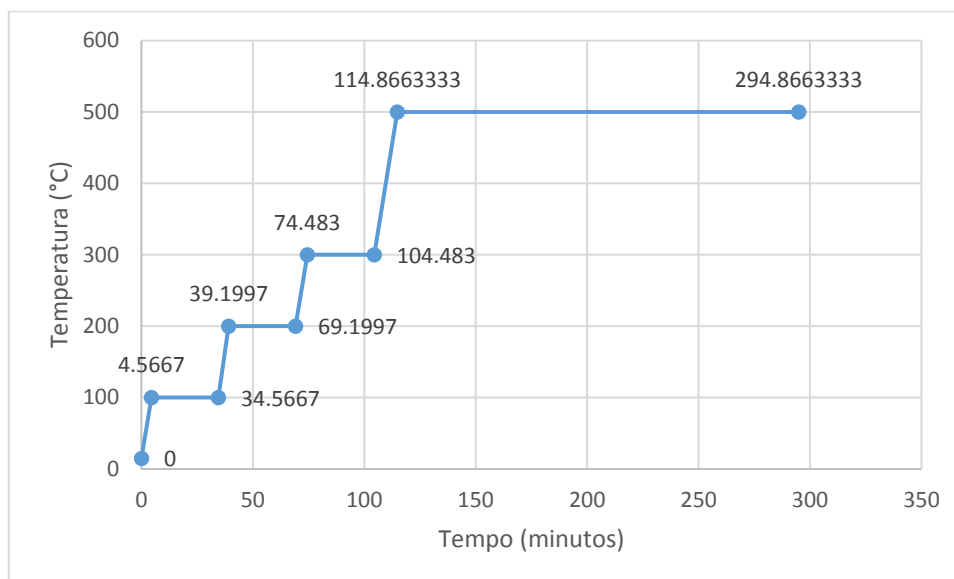
**Gráfico 1 – Rampa de temperatura para calcinação à 300°C.**



Fonte: autoria própria (2017).



**Gráfico 2 – Rampa de temperatura para calcinação à 500°C.**



Fonte: autoria própria (2017).

### 3.3.2 Caracterização do Catalisador

A caracterização pode explicar e prever algumas propriedades dos catalisadores, tais como atividade, seletividade e estabilidade. Podendo, dessa forma, relacionar o desempenho de um catalisador, em uma dada reação, com os resultados obtidos nas caracterizações.

A caracterização se dará pela determinação da área superficial específica, do volume específico, diâmetro médio de poros, isotermas de adsorção – com o uso da técnica de Brunauer, Emmett, Teller – conhecida como BET; pela espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier; e pela espectroscopia fotoacústica.

#### 3.3.2.1 Determinação da área superficial específica, do volume específico, diâmetro médio de poros, isotermas de adsorção pelo método BET

A determinação da área superficial específica, do volume específico e do diâmetro médio de poros dos catalisadores, além da obtenção das isotermas de adsorção é importante, uma vez que esses parâmetros estão relacionados com a acessibilidade dos reagentes à superfície cataliticamente ativa. A área superficial específica, ou área BET nos fornece informações a respeito da área superficial total,

incluindo metal e suporte e, eventualmente, uma indicação da distribuição do tamanho dos poros.

Antes de se realizar o ensaio de superfície as amostras devem ser degaseificadas promovendo completa remoção de água e outros contaminantes adsorvidos na amostra para se garantir que as medidas de área superficial obtidas durante a análise possam ser adquiridas com precisão. As amostras devem ser degaseificadas sob vácuo e alta temperatura. A temperatura escolhida é usualmente a maior possível sem que ocorra o comprometimento da estrutura física da amostra, a fim de se encurtar o tempo de degaseificação. O mínimo de amostra requerido para se realizar medidas com sucesso em um equipamento por BET é de 0,5 mg.

Após a etapa de degaseificação, a célula é movida para o módulo de análise e submersa parcialmente em nitrogênio líquido. O nitrogênio líquido é utilizado para o resfriamento e manutenção da temperatura baixa na amostra, a fim de garantir que no momento da análise as interações entre as moléculas de gás e a superfície sólida sejam fortes o suficiente para serem obtidos valores detectáveis de adsorção. O volume morto dentro da célula da amostra precisa ser calibrado antes de cada análise de medidas — para esta finalidade gás hélio é utilizado para um ensaio em branco, devido a sua adsorção nula na superfície da amostra. Após a calibração do equipamento, o adsorbato, gás de nitrogênio neste exemplo, é injetado no interior da célula com um pistão de calibração para realização das medidas.

### 3.3.2.2 Caracterização pela espectroscopia fotoacústica

O procedimento para análise consiste em inserir a amostra no espectrofotômetro em uma célula, sendo a mesma isolada do ambiente por meio de uma janela (usualmente feita de KBr) transparente à radiação infravermelho, este passo tem como propósito estabilizar a atmosfera presente no interior do equipamento, sendo esta composta principalmente de ar ou hélio. Quando a radiação atinge a amostra a mesma é aquecida, e a onda de calor proveniente desta também aquece o ar expandindo-o. A vibração mecânica ocasionada devido à expansão e contração da amostra e da camada de gás provoca um ruído, o qual é detectado por um microfone, transformando o som em um sinal elétrico que é enviado a um

amplificado e enviado ao computador para ser processado e analisado. A partir do espectro obtido obtém-se a energia de *band gap* do material (FERRARI-LIMA, 2013).

O comprimento de onda correspondente à energia de *band gap* dos catalisadores foi determinado por meio da Equação 12:

$$\lambda = \frac{hc}{E} = \frac{1240}{E} \quad (12)$$

Em que:

$\lambda$  é o comprimento de onda em nm;

$c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $2,998 \times 10^{17}$  nm/s);

$h$  é a constante de Planck ( $4,136 \times 10^{-15}$  eV.s);

$E$  é a energia em eV.

### 3.3.2.3 Caracterização pela espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O procedimento para análise consiste em inserir a amostra em uma célula no interferômetro e então aguardar o resultado mostrado na forma de interferograma (espectro). Esse procedimento foi realizado utilizando o catalisador antes de seu uso nas reações e após o seu uso.

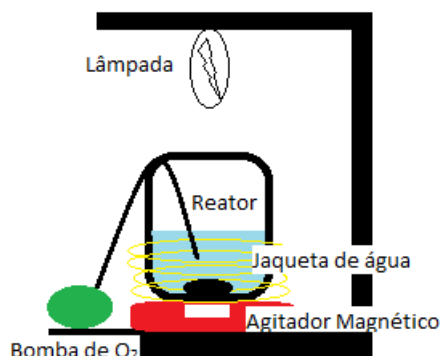
### 3.3.3 Testes Fotocatalíticos

#### 3.3.3.1 Reator batelada

Os experimentos fotocatalíticos foram conduzidos em um reator batelada de 1000 mL equipado com capa externa para refrigeração e agitação magnética. A temperatura do reator foi mantida em aproximadamente 15°C utilizando um banho ultratermostático. A radiação UV, foi obtida por uma lâmpada de vapor de mercúrio, a qual teve seu bulbo original de proteção removido, para que a radiação conseguisse passar sem interferências, conforme esquema apresentado na Figura 5. Para a medição de incidência de luz, o equipamento foi deixado ao lado do reator e então a leitura foi feita. Os experimentos foram estudados em diferentes condições (pH,

massa de catalisador e temperatura de calcinação do catalisador, de acordo com a Tabela 4), com o objetivo de se obter a condição ótima do processo.

**Figura 5 - Arranjo utilizado para experimento em batelada**



Fonte: autoria própria (2016).

**Tabela 4 – Diferentes arranjos de reação para que fosse possível encontrar as condições ótimas.**

Reação	Massa de Catalisador no Meio Reacional	Temperatura de Calcinação do Catalisador	pH
1	0,5 g	300 °C	7
2	0,5 g	500 °C	7
3	0,5 g	300 °C	8,5
4	0,5 g	500 °C	8,5
5	1 g	300 °C	7
6	1 g	500 °C	7
7	1 g	300 °C	8,5
8	1 g	500 °C	8,5

Fonte: autoria própria (2017).

Foi adicionado ao reator 500 mL da solução sintética de triclosan na concentração de 10 mg/L e o catalisador. A mistura reacional dentro da célula de reação foi mantida em suspensão por meio de agitação, na presença de O<sub>2</sub> a uma vazão de 5 cm<sup>3</sup>/min em equilíbrio com a suspensão.

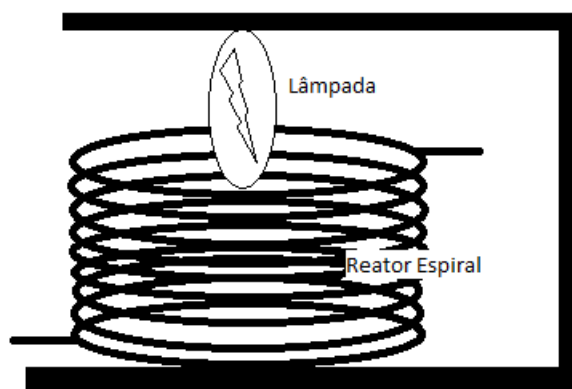
As reações tiveram duas horas de duração e alíquotas da solução foram retiradas em intervalos de tempos regulares (com 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 e 120

minutos de reação). As amostras retiradas foram centrifugadas e analisadas em cromatógrafo HPLC.

### 3.3.3.2 Reator contínuo

Após a avaliação da atividade catalítica no reator batelada, as melhores condições foram utilizadas para testes em reator contínuo (espiral), conforme esquema apresentado na Figura 6. Sendo que neste reator a principal variável a ser analisada foi a vazão utilizada em cada experimento.

**Figura 6 – Reator contínuo**



Fonte: autoria própria (2016).

As amostras foram retiradas e analisadas, por cromatografia, após o processo estar em regime permanente.

### 3.3.3.3 Fotólise

Foi realizado o teste de fotólise, ou seja, de fotodegradação na presença de luz UV fornecida pela lâmpada de vapor de mercúrio e na ausência do catalisador. A metodologia experimental utilizada foi a mesma adotada nos testes catalíticos, descrita anteriormente – com o pH ótimo determinado pelas reações em batelada – tanto em reator batelada quanto em reator de fluxo contínuo.

### 3.3.3.4 Adsorção

Para verificar a capacidade de adsorção do triclosan na superfície do catalisador, foram realizados ensaios na ausência de luz UV. A metodologia experimental utilizada foi a mesma adotada nos testes catalíticos, descrita anteriormente – com o pH e catalisador ótimos determinados pelas reações em batelada – tanto em reator batelada quanto em reator de fluxo contínuo.

### 3.3.4 Análises

As alíquotas retiradas foram centrifugadas por cinco minutos a 5000 rpm e então analisadas no CLAE.

A determinação do triclosan foi realizada com base em antecedentes da literatura Verma e Xia (2010) – com modificações – utilizando um cromatógrafo líquido de alta eficiência. Para tal foi construída uma curva de calibração com seis pontos em triplicata, para que fosse possível avaliar a concentração do analito (triclosan).

Devido a característica de baixa solubilidade em água do triclosan, este foi inicialmente solubilizado em uma mistura de acetonitrila e água ultra-pura, na proporção de 70:30 (v/v) para atingir a concentração de 100 mg/L. A partir desta solução concentrada, foi construída uma curva de calibração constituídas de seis pontos, sendo eles: 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 6,0 e 12,0 mg/L.

A análise é feita da seguinte maneira: injeta-se aproximadamente 20 µL da solução no equipamento e após o tempo de retenção do analito é gerado um cromatograma com uma área de pico.

Com a curva de calibração em mãos, é possível calcular a concentração de triclosan nas amostras analisadas a partir da área de pico gerada.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

#### 4.1.1 Determinação da área superficial específica, do volume específico, diâmetro médio de poros, isotermas de adsorção pelo método BET

Os resultados obtidos para o catalisador TiO<sub>2</sub> para a Área Superficial Específica, Volume de Poros e Diâmetro Médio de Poros, calcinados a 300 e 500 °C, respectivamente, são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5 – Resultados da caracterização do catalisador pelo método BET.**

Catalisador	Temperatura de Calcinação (°C)	Área Superficial Específica, S <sub>o</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume de Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro Médio de Poros (Å)
TiO <sub>2</sub>	500	16,74	0,023	27,77
	300	14,00	0,021	30,75

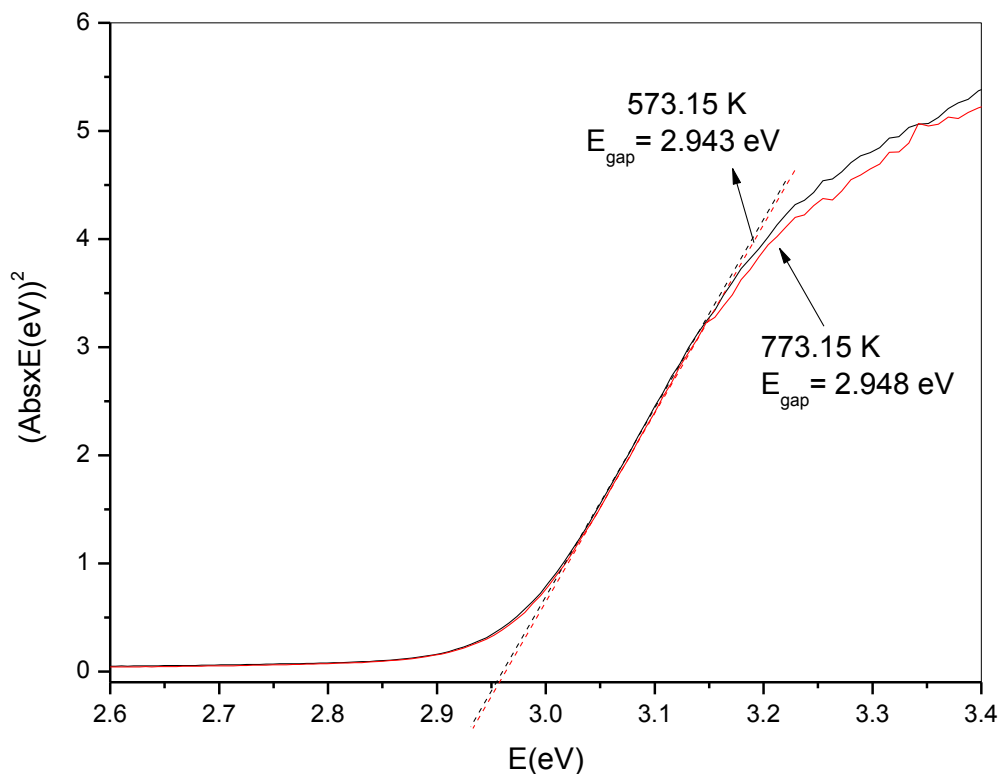
Fonte: autoria própria (2017).

Os resultados indicam que, com o aumento da temperatura de calcinação (300 para 500°C), ocasionou um aumento na área superficial específica. Este resultado era esperado, uma vez que a calcinação foi realizada em rampas de aquecimento (gradualmente), ocorrendo a remoção dos resíduos na superfície do catalisador e, conseqüentemente, um aumento da área superficial específica (LENZI, 2011).

#### 4.1.2 Caracterização pela espectroscopia fotoacústica

Na Figura 7 e na Tabela 6 estão apresentados os resultados de *band gap* para a TiO<sub>2</sub> calcinado a 300 e 500°C. Os resultados indicaram que com a calcinação houve pouca alteração no *band gap* dos catalisadores, 2,943 eV para 300°C e 2,948 eV para 500°C. Desta forma, a banda de absorção mudou de 421nm (300°C) para 420 nm (500°C). Em termos de atividade catalítica, pode-se dizer que um *band gap* menor é favorável uma vez que, a lacuna entre a banda de valência e a banda de condução será menor.

Figura 7 – Resultados de *band gap* para o dióxido de titânio calcinado a 300 e 500°C.



Fonte: Software do equipamento Quantachrome Analyzer, 2017.

Tabela 6 – Resultados do *band gap* UV-Vis para o dióxido de titânio.

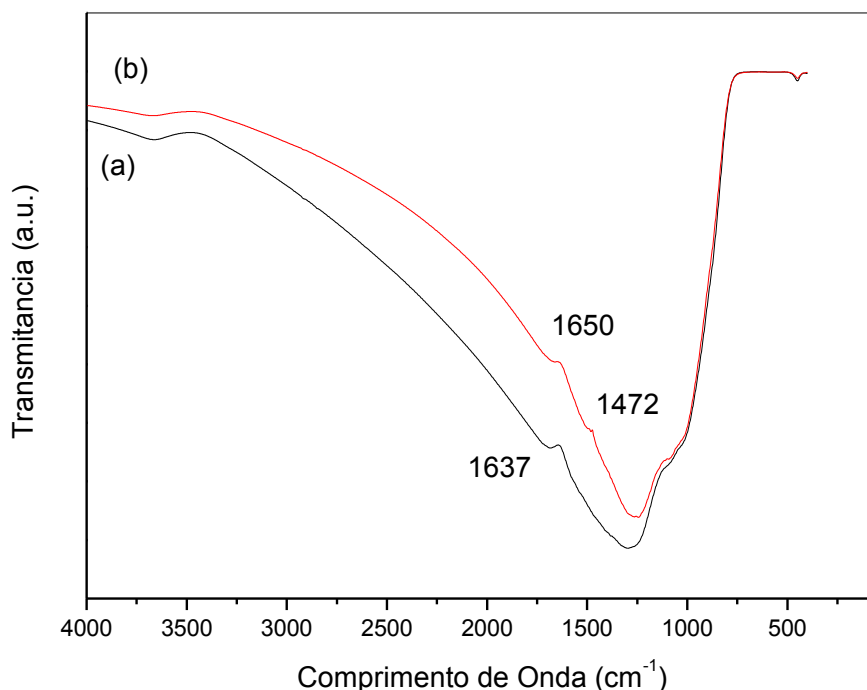
Temperatura de calcinação (°C)	<i>Band gap</i> (eV)	Banda de Absorção (nm)
300	2,943	421
500	2,948	420

Fonte: autoria própria (2017).

#### 4.1.3 Caracterização pela espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR do TiO<sub>2</sub> antes e após a fotocatalise estão apresentados na Figura 8.



**Figura 8 - Espectro de FTIR (a) antes e (b) após a fotocatalise.**

Fonte: Software do equipamento Variant 7000 (2017).

Observou-se que ocorreu uma mudança na análise de FTIR do catalisador, comparando o antes e o após a utilização na degradação do triclosan (fotocatalise). Foi detectada uma banda nova entre 1680 e 1620 cm<sup>-1</sup> para bandas de combinações fracas e bandas de tonalidade. Para o triclosan, a forte absorção de hidrocarbonetos halogenados resulta das vibrações de estiramento da ligação carbono-halogêneo e as bandas mais proeminentes e informativas nos espectros de compostos aromáticos ocorrem na faixa de baixa frequência entre 900 e 670 cm<sup>-1</sup> (ORHAN, 2012).

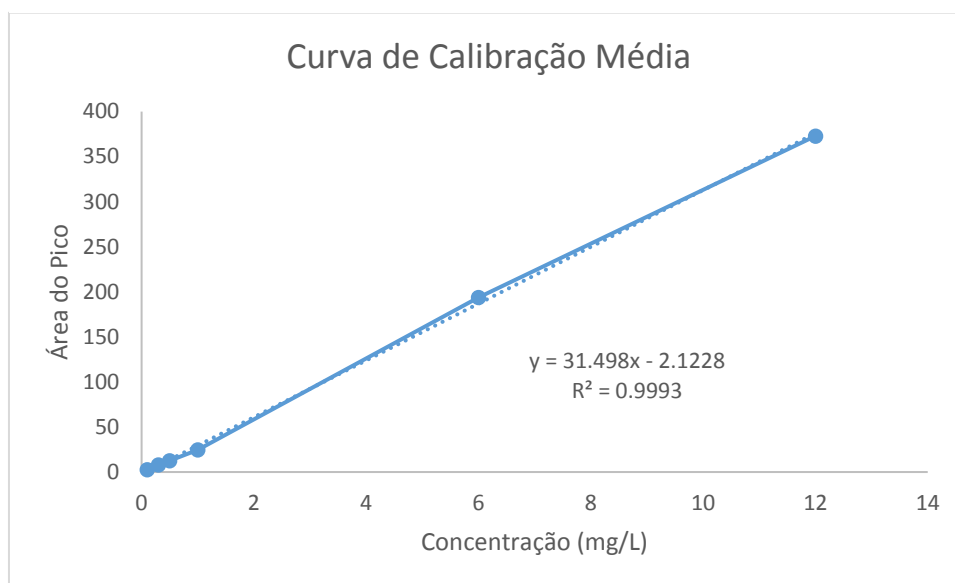
## 4.2 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

A validação é um ponto importante quando se pretende apresentar que o método proposto é confiável, pois é por meio desta que é possível demonstrar que o método é apropriado aos fins pretendidos (ANVISA, resolução nº 899/03).

Segundo a ANVISA em sua resolução nº 899/03, existem alguns parâmetros que podem ser aplicados para a validação de um método, como por exemplo, linearidade, limite de quantificação e de detecção. Neste trabalho, avaliou-se alguns deles com a finalidade de verificar a precisão e exatidão do método proposto.

O Gráfico 3 apresenta a curva de calibração média das três curvas construídas e a Tabela 7 os parâmetros utilizados para avaliar o desempenho da metodologia utilizada.

**Gráfico 3 – Curva de calibração construída utilizando as médias da triplicata e desvio padrão.**



Fonte: autoria própria.

#### 4.2.1 Sensibilidade

A curva de calibração fornece informações importantes, pois por meio desta, sabemos como o equipamento responde à concentração conhecida do analito. A curva também fornece dados como coeficiente linear, coeficiente angular e coeficiente de correlação. Segundo o INMETRO a determinação de sensibilidade é realizada por meio do coeficiente angular e quanto maior for este, mais sensível será o método (ANVISA, resolução nº 899/03; INMETRO, DOQ-CGCRE-008/07).

#### 4.2.2 Linearidade

A linearidade representa a capacidade de um método analítico produzir resultados que correspondam proporcionalmente a concentração do analito nas amostras, num determinado intervalo de concentração estudado (INMETRO, DOQ-CGCRE-008/07). A verificação da linearidade, geralmente, se dá pelo coeficiente de

correlação linear (R), onde normalmente, o critério mínimo aceitável é de 0,99, pois quanto mais próximo este valor for de 1,0, menor a dispersão dos pontos experimentais (RIBANI *et. al*, 2004).

Este parâmetro foi calculado, tendo seu valor superior ao mínimo mencionado ( $R^2 = 0,9993$ ) e estando assim, dentro do aceitável para a utilização.

#### 4.2.3 Precisão

A precisão do método foi verificada por meio de cálculos utilizando a expressão de desvio padrão relativo (DPR), – Equação 13 – uma vez que este nos permite verificar a dispersão de resultados com ensaios independentes, amostras semelhantes ou padrões em condições definidas (ANVISA, resolução nº 899/03; INMETRO, DOQ-CGCRE-008/07).

$$DPR(CV\%) = \frac{DP \cdot 100}{CMD} \quad (13)$$

Onde:

*DPR* é o desvio padrão relativo;

*CV* é o coeficiente de variação;

*DP* é o desvio padrão;

*CMD* é a concentração média determinada.

Para este teste a ANVISA sugere que o valor máximo, a ser empregado como aceitável para a metodologia a ser utilizada, seja de 5%. Nesta verificação, foram realizadas cinco determinações de uma amostra e o valor encontrado foi de 4,25% desta forma estando dentro da faixa sugerida, afirmando assim a concordância dos resultados obtidos pelo método. Apresentando os valores encontrados para o cálculo do DPR, a concentração média determinada das cinco leituras, foi de  $3,63 \pm 0,15$  mg/L.

#### 4.2.4 Limite de detecção

Limite de detecção (LD) é definido como a menor concentração do analito que pode ser medida e declarada com 95 a 99% de confiança, afirmando assim que é maior que zero. Este parâmetro, todavia, não necessariamente quantifica esta concentração mínima determinada, sob as condições experimentais estabelecidas (ANVISA, resolução nº 899/03; INMETRO, DOQ-CGCRE-008/07).

O cálculo deste parâmetro foi realizado seguindo as sugestões de método cromatográfico da ANVISA, utilizando a Equação 14 que se segue:

$$LD = \frac{DP_a \cdot 3}{IC} \quad (14)$$

Onde:

$DP_a$  é o desvio padrão do intercepto do eixo y;

$IC$  é a inclinação da curva.

Desta forma, o resultado deste parâmetro foi de 0,3 mg/L de triclosan, ou seja, com este resultado é possível realizar a quantificação do analito em concentrações próximas a menor concentração proposta na curva, que foi de 0,1 mg/L, podendo assim ser possível a detecção de até 97% de degradação do triclosan com 95 a 99% de certeza.

#### 4.2.5 Limite de Quantificação

A informação que obtemos a partir do limite de quantificação (LQ) é da menor concentração do analito estudado que pode ser quantificada de forma aceitável com precisão e exatidão. A Equação 15 representa o cálculo para obter este parâmetro.

$$LQ = \frac{DP_a \cdot 10}{IC} \quad (15)$$

O valor para o LQ no método proposto foi de 1,2 mg/L, possibilitando que a degradação do analito possa ser quantificada com confiabilidade em até 88% da maior concentração proposta na faixa de estudo, podendo considerar o limite de

quantificação obtido como suficiente para avaliar a degradação do triclosan na faixa de concentração estudada.

**Tabela 7 – Parâmetros de mérito para determinação de triclosan por HPLC.**

<b>Parâmetros</b>	<b>Resultados</b>
Coeficiente Linear	-2,1228
Coeficiente Angular	31,498
Coeficiente de Correlação Linear	0,9993
Limite de Detecção (mg/L)	0,3
Limite de Quantificação (mg/L)	1,2
Precisão (%)	4,25

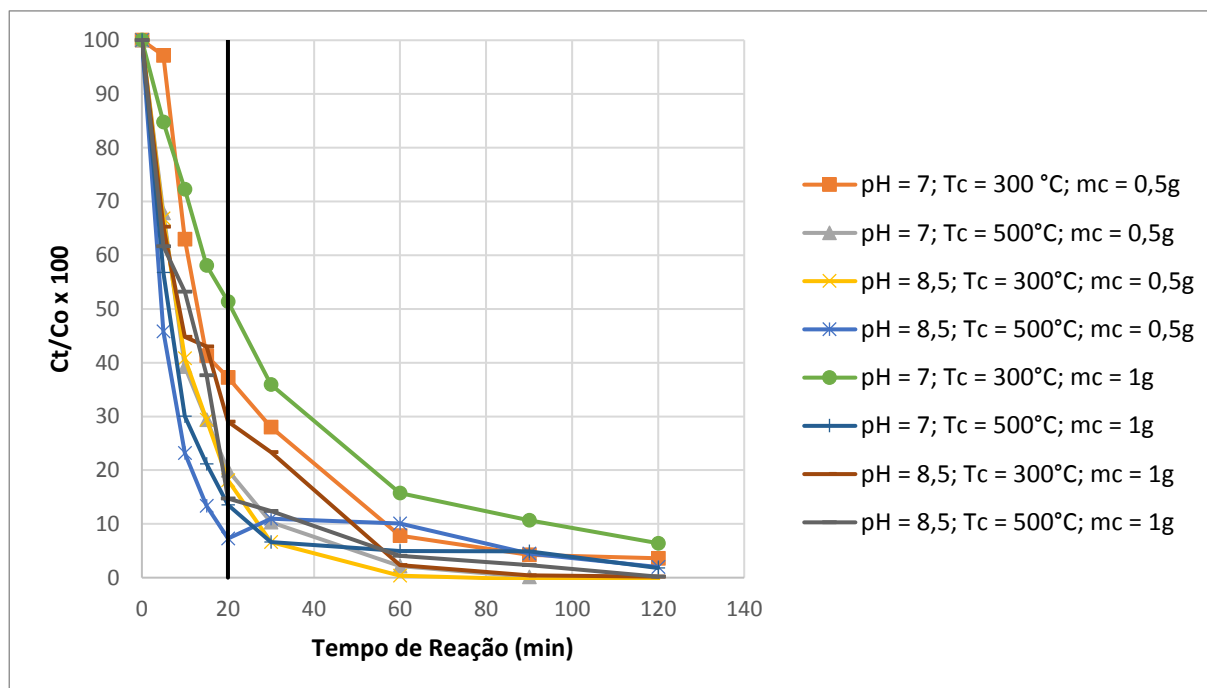
**Fonte: autoria própria (2017).**

### 4.3 REAÇÕES EM BATELADA

#### 4.3.1.1 Determinação das condições ótimas de operação

Os dados obtidos no reator batelada foram exclusivamente para se encontrar as condições ótimas de pH, massa de catalisador e temperatura de calcinação do catalisador, avaliando a atividade catalítica na fotocatalise heterogênea com a utilização de TiO<sub>2</sub>. Vale também acrescentar que a incidência de luz foi medida (2,48 mW/cm<sup>2</sup>) e que esse resultado foi mantido em todas as reações realizadas. A seguir, no Gráfico 4, são apresentadas as curvas catalíticas das oito reações feitas em batelada com esse fim.

Gráfico 4 – Curvas das oito reações feitas em batelada.



Fonte: autoria própria (2017).

Como todas as reações, ao fim de 120 minutos, apresentaram degradação de triclosan aproximadamente iguais, foi instituído arbitrariamente o tempo de 20 minutos como sendo o padrão para a verificação da degradação de cada reação.

Com isso, analisando o Gráfico 4, fica claro que a reação com maior degradação foi a reação 4, que contou com uma degradação de 92,7% do triclosan com 20 minutos de reação.

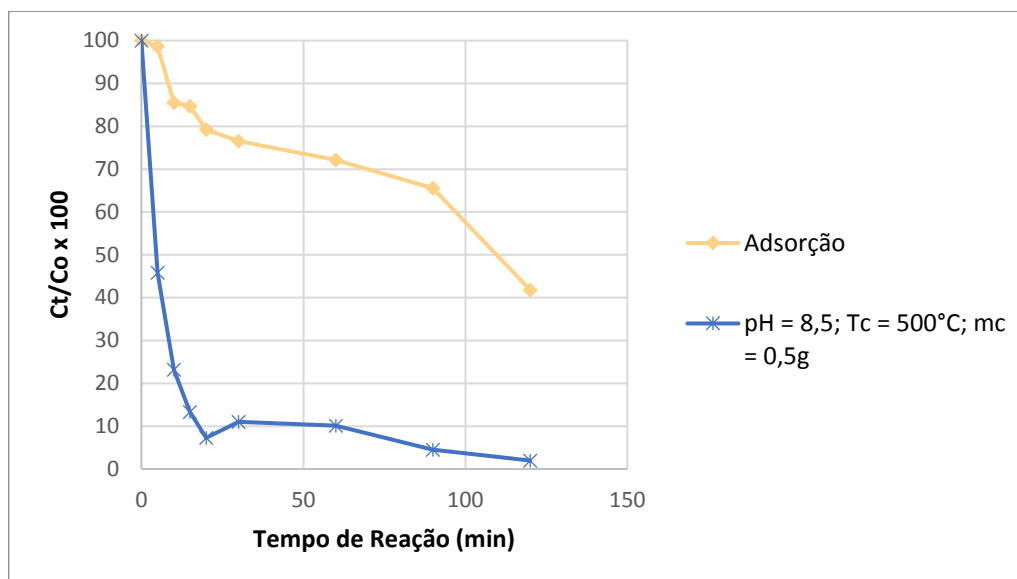
De acordo com a Tabela 4 essa reação foi realizada com pH=8,5 e com 0,5g de catalisador no meio reacional, o qual foi calcinado a 500°C.

Sendo assim, essas foram as condições ótimas adotadas nas reações em fluxo contínuo e, também, na fotólise e na adsorção.

#### 4.3.2 Adsorção em batelada

A adsorção em batelada, como dito anteriormente, foi realizada com pH=8,5 e com 0,5g de catalisador no meio reacional o qual foi calcinado a 500°C, no Gráfico 5 é apresentada a sua curva catalítica.

Gráfico 5 – Curva da adsorção em batelada.



Fonte: autoria própria (2017).

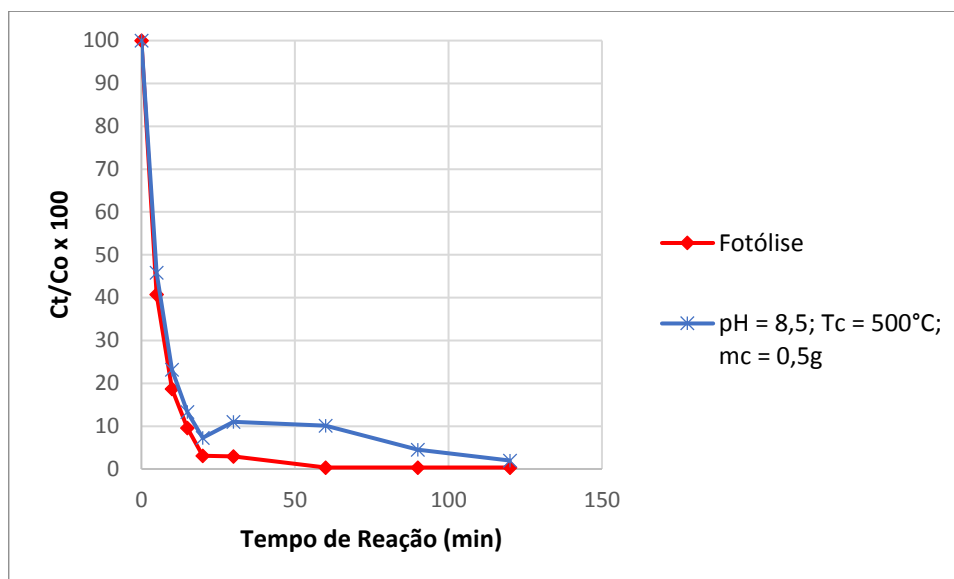
Analisando o Gráfico 5, percebe-se que a adsorção, em comparação à melhor reação fotocatalítica em batelada, tem uma quantidade maior de triclosan no meio.

Este resultado, é importante pois indica que a degradação do triclosan, não é devida ao processo físico de adsorção e, sim da presença de radiação. Indo de acordo com o esperado, já que catalisadores semicondutores, como o dióxido de titânio, apresentam maior taxa de atividade na presença de luz.

#### 4.3.3 Fotólise em batelada

A fotólise em batelada, assim como a adsorção, foi realizada em meio alcalino sem, no entanto, a adição de catalisador. O Gráfico 6 apresenta a curva do resultado da fotólise.

Gráfico 6 – Curva da fotólise em batelada.



Fonte: autoria própria (2017).

Analisando o Gráfico 6, fica claro que a fotólise em batelada é mais eficiente que a reação fotocatalítica em batelada, já que enquanto a reação 4 (o melhor resultado obtido no processo fotocatalítico) conta com 92,7% de degradação em vinte minutos de reação, e a fotólise degradou 96,9% do triclosan do meio reacional.

Esse resultado é um pouco surpreendente levando em consideração que reações catalisadas geralmente têm uma taxa de reação mais rápida que as não catalisadas, podemos então justifica-lo quando pensamos na área de incidência de luz no catalisador que não é muito extensa.

#### 4.4 REAÇÕES EM FLUXO CONTÍNUO

##### 4.4.1 Reações de degradação do triclosan em fluxo contínuo

Nas reações realizadas em fluxo contínuo foram analisadas as vazões em que as reações foram feitas.

Para a realização das reações, primeiramente foi analisado o tempo de retenção dentro do reator e, após essa análise, diferentes rotações foram testadas nesse tempo mínimo de retenção e, nessas rotações a respectiva vazão foi calculada.



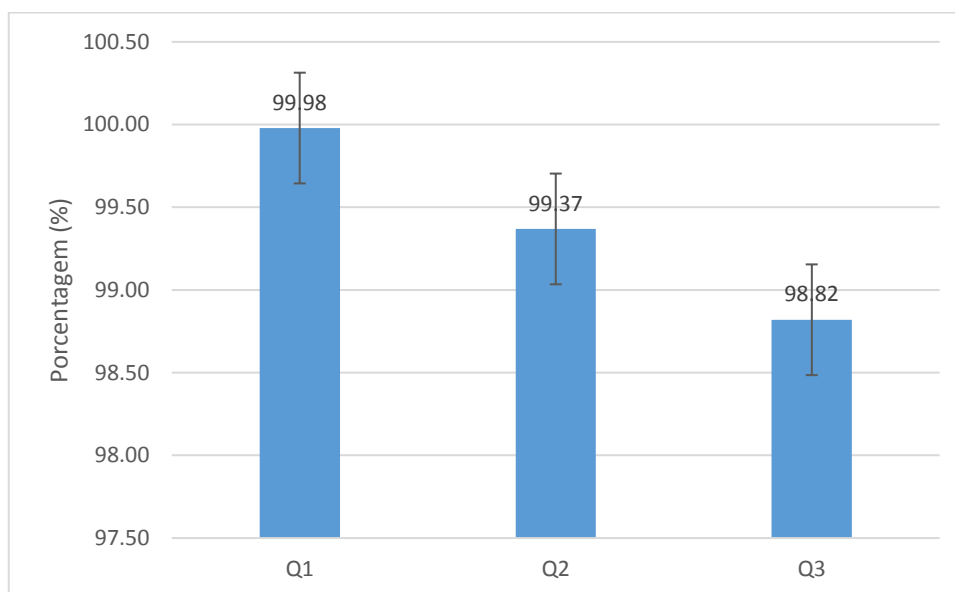
Assim, as vazões analisadas foram as correspondentes à 30, 60 e 90 rpm, com um tempo estabelecido para coleta de amostra de 45 minutos – o tempo de retenção estimado foi de 35 minutos.

A vazão correspondente à rotação de 30 rpm foi estimada em  $Q_1 = 0,0612$  mL/s, a correspondente à 60 rpm foi estimada em  $Q_2 = 0,1230$  mL/s e, finalmente, a correspondente à 90 rpm foi estimada em  $Q_3 = 0,1690$  mL/s.

Após esses 45 minutos de reação, foram coletadas 3 amostras, uma em seguida da outra e, depois de feita a análise cromatográfica, foi considerada como a degradação final a média dessas 3 amostras.

O Gráfico 7 apresenta a porcentagem de degradação nas 3 vazões analisadas, ao fim dos 45 minutos estabelecidos.

**Gráfico 7 – Gráfico de porcentagem de degradação de triclosan após 30 minutos de fotocatalise em fluxo contínuo.**



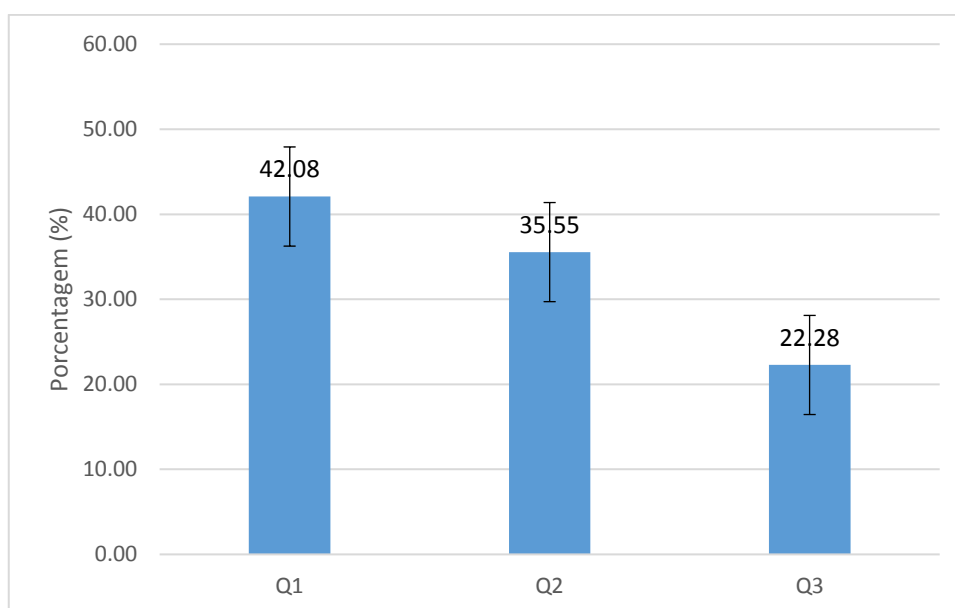
**Fonte: autoria própria (2017).**

Conclui-se, após a análise do Gráfico 7, que nas condições ótimas – pH=8,5 com adição de 0,5g de catalisador calcinado a 500°C – a vazão que acarretou em maior degradação de triclosan foi  $Q_1$ , 0,0612 mL/s, o que é esperado pois mantém o meio reacional exposto à luz por um tempo maior.

#### 4.4.2 Adsorção em fluxo contínuo

A adsorção em fluxo contínuo, assim como a reação fotocatalítica, foi realizada em 3 vazões diferentes, com adição apenas do catalisador e sem à exposição de luz. O Gráfico 8 mostra as porcentagens de degradação nas três vazões analisadas.

**Gráfico 8 – Gráfico de porcentagem de degradação de triclosan após 30 minutos de adsorção em fluxo contínuo.**



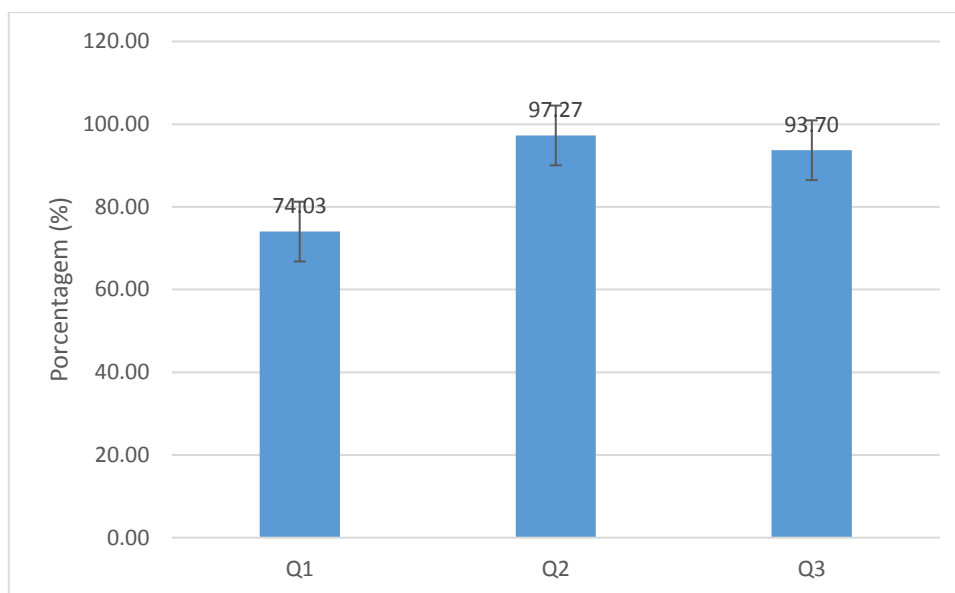
**Fonte: autoria própria (2017).**

Percebe-se ao analisar o Gráfico 8 que, mesmo na vazão com melhor rendimento, a adsorção ainda é muito menos eficiente que a reação fotocatalisada em fluxo contínuo. Isto se deve ao fato de que o dióxido de titânio apresenta melhor performance quando utilizado como fotocatalisador em comparação à quando é utilizado como adsorvente.

#### 4.4.3 Fotólise em fluxo contínuo

A fotólise em fluxo contínuo se deu da mesma maneira que a fotocatalise, sem, no entanto, adicionar-se o catalisador ao meio reacional. O Gráfico 9 mostra as porcentagens de degradação nas três vazões analisadas.

**Gráfico 9 - Gráfico de porcentagem de degradação de triclosan após 30 minutos de fotólise em fluxo contínuo.**



**Fonte: autoria própria (2017).**

Pelo Gráfico 9 percebemos que, diferentemente das reações fotocatalíticas e adsorção, a vazão com maior porcentagem de degradação de triclosan é a Q<sub>2</sub>, apresentando uma degradação de aproximadamente 97,3%. Este resultado sugere uma limpeza malfeita do reator espiral, fazendo com que os depósitos do catalisador nas paredes do reator influenciassem na exposição do meio reacional à luz quando numa rotação baixa, Q<sub>1</sub>, podendo ter mascarado o real resultado de fotólise em fluxo contínuo nessa vazão.

## 5 CONCLUSÃO

A partir do trabalho exposto, pode-se concluir que a degradação do triclosan por meio de fotocatalise heterogênea usando o dióxido de titânio como fotocatalisador se mostrou uma alternativa eficaz de degradação desse composto.

Em corroboração a essa conclusão as caracterizações do dióxido de titânio comprovaram que este é um semicondutor com características suficientes e necessárias para ser um fotocatalisador eficiente e, a fotocatalise em reator de fluxo contínuo apresentou maior eficiência de degradação quando comparada à fotólise, também em fluxo contínuo.

Quando analisado o cenário das reações em reator batelada, conclui-se que a fotólise, inesperadamente, é mais eficaz que a fotocatalise. Isso provavelmente se dá pelo fato de que a superfície de exposição do catalisador à luz ser menor em reator batelada quando comparada à do reator de fluxo contínuo, ou por uma concentração excessiva de fotocatalisador, que causa uma maior turbidez do meio reacional e inibe a fotocatalise.

Assim, apesar do presente trabalho ter comprovado que a fotocatalise heterogênea é um método aplicável na degradação do triclosan ainda restam questionamentos de como implementar esse método no tratamento de águas residuais, abrindo espaço para maiores estudos a respeito.

## REFERÊNCIAS

ALVES, Oswaldo L. Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier: feliz combinação de velhos conhecimentos de óptica, matemática e informática. **LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido – Instituto de Química – Unicamp**. Disponível em: <<http://lqes.iqm.unicamp.br>>. Acessado em março de 2017.

ATAR, Necip; EREN Tanju; YOLA Mehmet L.; WANG Shaobin. A sensitive molecular imprinted Surface plasmon resonance nanosensor for selective determination of trace triclosan in wastewater. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 216, p.638-644, 2015.

AIELLO, A. E.; LARSON, E. L.; LEVY, S. B. Consumer antibacterial soaps: effective or just risky? **Clinical Infectious Diseases**, v. 45, p. S137-147, 2007.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução RDC nº 79, de 28 de agosto de 2000**. ANVISA. 2000.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução RE nº 899, de 25 de maio de 2003**. ANVISA. 2003.

BRUNAUER, Stephen; DEMING, Lola S.; DEMING, W. Edwards; TELLER, Edward. On a theory of the van der waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1723 - 1732, 1940.

DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. **Water Science & Technology**, v. 21, nº 6 - 7, p. 455 - 464, 1989.

FDA. **FDA issues final rule on safety and effectiveness of antibacterial soaps: Rule removes triclosan and triclocarban from over-the-counter antibacterial hand and body washes**. Disponível em: <<http://www.fda.gov/NewsEvents/Newsroom/PressAnnouncements/ucm517478.htm>>. Acessado em Outubro de 2016.

FERNÁNDEZ, R. L. et al. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals by a submerged membrane photocatalysis reactor (MPR). **Separation and Purification Technology**, v. 127, p. 131-139, 2014.

FERRARI-LIMA A. M., **Fotodegradação de efluente de terminal de combustível com catalisadores dopados. Tese (Doutorado em Engenharia Química)**, 170 p. Maringá: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2013.

FORAN, C. M.; BENNETT, E. R.; BENSON, W. H. Developmental evaluation of a potential non-steroidal estrogen: triclosan. **Marine Environmental Research**, v. 50, p. 153-156, 2000.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. tração Célio Pasquini *et. al* - 6ª edição - Porto Alegre: Bookman, 2009.

INSTITUTO NACIONAL DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS ANALÍTICAS AVANÇADAS. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil**. São Carlos: Editora Cubo, 2014.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008**. 2007.

ISHIBASHI, H. et al. Effects of triclosan on the early life stages and reproduction of medaka *Oryzias latipes* and introduction of hepatic vitellogenin. **Aquatic Toxicology**, v. 67, p. 167-179, 2004.

KHANAL, S. K. et al. Fate, transport and biodegradation of natural estrogens in the environment and engineered systems. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 21, p. 6537-6546, 2006.

LENZI, G. G.; Fávero, C.V.B.; Colpini, L.M.S.; Bernabe, H.; Baesso, M.L.; Specchia, S.; Santos, O.A.A. Photocatalytic reduction of Hg(II) on TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> prepared by the sol gel and impregnation methods. **Desalination** (Amsterdam), v. 270, p. 241-247, April 2011.

LEVY, C. W. et al. Molecular basis of triclosan activity. **Nature**, v. 398, p. 383-384, April 1999.

LINDSTRÖM, A. et al. Occurrence and environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 11, p. 2322-2329, 2002.

LOWELL, Seymour; SHIELDS, Joan E. **Powder surface area and porosity**. 3a. ed, p. 14 - 29, Springer Netherlands, 1991.

MCAVOY, D. C. et al. Measurement of triclosan in wastewater treatment systems. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 21, n. 7, p. 1323-1329, 2002. ISSN 0730-7268/02.

MELO, C. F. D. **Conversão do biocida triclosan catalisada por enzimas oxidativas e avaliação da remoção da atividade bacteriana. Tese (Doutorado em Engenharia Química)** 157 p. Rio de Janeiro: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Rio de Janeiro, 2010.

ORHAN, M.; KUT, D.; GUNESOGLU, C. Improving the antibacterial property of polyethylene terephthalate by cold plasma treatment. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v.32, n. 2, p. 293-304, April 2012.

ORVOS, D. R. et al. Aquatic toxicity of triclosan. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 21, n. 7, p. 1338-1349, 2002. ISSN 0730-7268/02.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

SCHWEIZER, H. P. Triclosan: a widely used biocide and its link to antibiotics. **FEMS Microbiology Letters**, v. 202, p. 1-7, 2001.

SINGER, H. et al. Triclosan: occurrence and fate of a widely used biocide in the aquatic environment: field measurements in wastewater treatment plants, surfacewaters and lake sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 23, p. 4998-5004, 2002.

SON, H.-S.; KO, G.; ZOH, K.-D. Kinetics and mechanism of photolysis and TiO<sub>2</sub> photocatalysis of triclosan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 954-960, 2009.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos. **Caderno temático UNICAMP**, Campinas, v. 3, Agosto 2004.

TIBURTIUS, E. R. L.; SCHEFFER, E. W. O. Triclosan: Destino no meio ambiente e perspectivas no tratamento de águas de abastecimento público. **Revista Virtual de Química**, v. 6, p. 1144-1159, Agosto 2014. ISSN 1984-6835.

VELDHOEN, N. et al. The bactericidal agent triclosan modulates thyroid hormone-associated gene expression and disrupts postembryonic anuran development. **Aquatic Toxicology**, v. 80, p. 217-227, 2006.

VERMA, K. S.; XIA, K. Analysis of triclosan and triclocarban in soil and biosolids using molecularly imprinted solid phase extraction coupled with HPLC-UV. **Journal of AOAC International**, v. 93, n. 4, p. 1313-1321, 2010.