



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química- INQUI
Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado e Doutorado



QUANTIFICAÇÃO E DEGRADAÇÃO DE RETARDANTES DE CHAMA ORGANOFOSFORADOS EM EFLUENTES UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Dayana Doffinger Ramos

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior
Coorientador: Prof. Dr. Renato Falcão Dantas

Campo Grande - 2016

Unidade XI – Instituto de Química – UFMS
Cidade Universitária, s/n *Caixa Postal 549 Fone/Fax 067 3345-7009 Fone 067 3345-7010
79070-900 * Campo Grande (MS)*
<http://www.ufms.br> email: pgquimica.propp@ufms.br



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química- INQUI
Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado e Doutorado



QUANTIFICAÇÃO E DEGRADAÇÃO DE RETARDANTES DE CHAMA ORGANOFOSFORADOS EM EFLUENTES UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Dayana Doffinger Ramos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Doutorado - da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Doutora em Química (área de concentração: Química).

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior
Coorientador: Prof. Dr. Renato Falcão Dantas

Campo Grande - 2016

“Uma mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original”.

(Albert Einstein)

A minha mãe, Eva Maria Doffinger Ramos, que esteve sempre presente, me incentivando e apoiando. Você é a minha inspiração. E ao meu pai, Orides Ramos, que não pôde me acompanhar fisicamente nos últimos anos, contudo, é meu maior exemplo de vida. Amo vocês!

Meu sincero obrigada

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela saúde.

Ao Professor Doutor, Amilcar Machulek Junior, pela orientação. E sobretudo, ajudar no meu crescimento intelectual, profissional e pessoal.

Aos Professores Drs., Renato Falcão, Carme Sans, Silvia Lacorte e Joyce Cristale, pela orientação durante o doutorado sanduíche em Barcelona.

Ao Prof. Dr. Santiago Esplugas, por ter proporcionado tudo que precisei para o desenvolvimento desta pesquisa.

E agradeço principalmente às pessoas mais importantes da minha vida, minha família. Porque sem o apoio e a torcida de vocês, nada disto teria acontecido e nada valeria à pena. O resultado está aqui e também é fruto de vocês. Amo muito vocês: Orides, Eva, David, Kelly, Lívia, Lucas, Diovany, Jaqueline, Deley, Tamara e Divino.

Ao querido Felipe Santos, por todo o carinho, paciência e companhia, fundamentais durante o término do doutorado.

Aos meus inesquecíveis amigos, Fábio Gozzi e Rodrigo Pereira Cavalcante, por todo companheirismo durante esses anos de mestrado e doutorado, principalmente, no período em Barcelona.

Aos meus amigos, Beatriz Alencar, Suély Copini, Gláucia Almeida, Marly Osugi, Ana Luísa Tieri, Eldon Costa, Pietro Canepa e Maíra Sansão pela convivência agradável.

As colegas da Universidade de Barcelona, Mireia, Antonella e Ana, muito obrigada por todo suporte que me forneceram durante o período na Catalunha.

Aos colegas do CSIS em Barcelona, Gabino, Helena e Alejandro. Foi prazeroso trabalhar com vocês.

Ao Celestino e Ademar, secretários do Programa de Pós-Graduação – Instituto de Química, UFMS.

À banca de Qualificação, Prof. Dr. Silvio César de Oliveira e Prof. Dr. João Batista de Souza pelas sugestões.

À Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, CNPq e Capes pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

Resumo.....	XVI
Abstract.....	XVII
1 Introdução.....	18
1.1 Abundância e importância da água.....	19
1.2 Breve histórico sobre saneamento básico.....	19
1.3 Poluição hídrica.....	23
1.4 Retardantes de chama.....	25
1.4.1 Retardantes de chama organofosforados.....	26
1.4.2 Contaminação do meio ambiente com retardantes de chama	29
1.5 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	30
1.5.1 Ozonização (O ₃).....	32
1.5.2 UV/H ₂ O ₂	34
2 Objetivos.....	36
2.1 Objetivos específicos.....	37
3 Capítulo 1 - Quantificação e degradação de retardantes de chama em	
efluentes de estação de tratamento de esgoto utilizando O₃ e UV/H₂O₂.....	38
3.1 Tratamento de efluentes contaminados com retardantes de chama	
organofosforados.....	39
3.2 Metodologia.....	39
3.2.1 Reagentes.....	39
3.2.2 Coleta da amostra.....	40
3.2.3 Caracterização do efluente.....	42
3.2.4 Ozonização (O ₃).....	42
3.2.5 UV/H ₂ O ₂	44
3.2.6 Medidas analíticas.....	45
3.2.6.1 Cromatografia Gasosa (CG).....	45
3.2.6.2 Preparo das amostras/ Extração líquido-líquido.....	46
3.2.6.3 Análise.....	48
3.3 Resultados e discussões.....	48
3.3.1 Caracterização do efluente secundário.....	48

3.3.2 Ocorrência de retardantes de chama organofosforados em efluentes de estação de tratamento de esgoto da região da Catalunha na Espanha.....	49
3.3.3 Experimentos de degradação.....	50
3.3.3.1 Ozonização (O ₃).....	50
3.3.3.2 UV/H ₂ O ₂	53
4 Capítulo 2 - Degradação de retardantes de chama: identificação de compostos intermediários.....	57
4.1 Indentificação de intermediários formados em processos de degradação.....	58
4.2 Metodologia.....	58
4.2.1 Reagentes.....	58
4.2.2 Experimentos de degradação.....	59
4.2.2.1 Ozonização (O ₃).....	59
4.2.2.2 UV/H ₂ O ₂	59
4.2.3 Medidas analíticas.....	60
4.2.3.1 Cromatografia Líquida de Alta eficiência (CLAE).....	60
4.2.3.2 Espectrometria de massas/ ESI/ TOF.....	61
4.2.3.3 Análise.....	62
4.3 Resultados e discussões.....	63
4.3.1. Indentificação de intermediários.....	63
4.3.1.1 Identificação de intermediários formados em processos de degradação do composto fosfato de tributila (TNBP).....	63
4.3.1.1.1 Degradação por ozonização.....	65
4.3.1.1.2 Degradação por UV.....	70
4.3.1.1.3 Degradação por UV/H ₂ O ₂	72
4.3.1.2 Identificação de intermediários formados em processos de degradação do composto tris (2-butoxietil) fosfato (TBOEP).....	77
4.3.1.2.1 Degradação por ozonização.....	78
4.3.1.2.2 Degradação por UV.....	82
4.3.1.2.3 Degradação por UV/H ₂ O ₂	85
5 Conclusões.....	91
6 Perspectivas Futuras.....	93

7 Referências Bibliográficas.....	95
8 Apêndice.....	103
8.1 Lista de publicações.....	104
8.2 Condições do CG-MS/MS.	105
8.3 Cromatogramas e espectros de massas dos intermediários.....	106
8.3.1 Cromatogramas e espectros de massas do composto TNBP na degradação por ozonização.....	106
8.3.2 Cromatogramas e espectros de massas do composto TNBP na degradação por UV/H ₂ O ₂	109
8.3.3 Cromatograma e espectro de massas do composto TBOEP na degradação por ozonização.....	112
8.3.4 Cromatogramas e espectros de massas do composto TBOEP na degradação por UV/H ₂ O ₂	113

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	Esquema de estação de tratamento de água municipal.....	21
FIGURA 2 -	Esquema de estação de tratamento de efluentes.....	22
FIGURA 3 -	Classificação geral dos contaminantes encontrados no meio ambiente.....	24
FIGURA 4 -	Número de publicações sobre POAs desde o ano de 1998 (fonte: http://www.sciencedirect.com/ , palavra-chave “advanced oxidation processes”). Data de pesquisa: 11/05/2016.....	31
FIGURA 5 -	Localização da Estação de Tratamento de Esgoto Gavá-Viladecans na Espanha.....	41
FIGURA 6 -	Ilustração do tanque de decantação secundária da estação de tratamento de esgoto Gavá-Viladecans na Espanha.....	41
FIGURA 7 -	Esquema da instalação do sistema de ozonização.....	43
FIGURA 8 -	Ilustração do sistema de ozonização.....	43
FIGURA 9 -	Esquema da instalação do sistema de UV e UV/H ₂ O ₂	44
FIGURA 10 -	Ilustração do sistema de UV e UV/H ₂ O ₂	45
FIGURA 11 -	Estudo de recuperação dos compostos analisados no efluente secundário.....	47
FIGURA 12 -	Remoção de retardantes de chama no processo O ₃	51
FIGURA 13 -	Remoção de retardantes de chama no processo UV.....	53
FIGURA 14 -	Remoção de retardantes de chama no processo UV/H ₂ O ₂	55
FIGURA 15 -	Cálculo da constante cinética (k) para o composto TBOEP no tratamento por ozonização.....	56
FIGURA 16 -	Sistema utilizado nos experimentos de UV e UV/H ₂ O ₂ com uma lâmpada UV de vapor de Hg (Philips, 8W).....	60
FIGURA 17 -	Fórmula estrutural do fosfato de tributila (TNBP).....	63
FIGURA 18 -	Remoção de TNBP nos processos O ₃ , UV/H ₂ O ₂ e UV.....	65
FIGURA 19 -	Cromatogramas do composto TNBP na degradação por ozonização nos tempos 0 (A) e 30 minutos (B) e espectro de massas do intermediário X3.....	66

FIGURA 20 -	Evolução ao longo do tempo de degradação do composto TNBP e os principais produtos formados durante o processo de ozonização.....	69
FIGURA 21 -	Cromatogramas do composto TNBP na degradação por UV nos tempos 0 (A) e 30 minutos (B).....	71
FIGURA 22 -	Possível fórmula estrutural do intermediário formado no tratamento UV do composto TNBP.....	72
FIGURA 23 -	Cromatogramas do composto TNBP na degradação por UV/H ₂ O ₂ nos tempos 0 (A) e 30 minutos (B) e espectro de massas do intermediário X6.....	73
FIGURA 24 -	Evolução ao longo do tempo de degradação do composto TNBP e os principais produtos formados durante o processo UV/H ₂ O ₂	76
FIGURA 25 -	Fórmula estrutural do tris (2-butoxietil) fosfato (TBOEP).....	77
FIGURA 26 -	Cromatogramas do composto TBOEP na degradação por ozonização nos tempos 0 (A) e 30 minutos (B) e espectro de massas do intermediário X12.....	79
FIGURA 27 -	Evolução ao longo do tempo de degradação do composto TBOEP e os principais produtos formados durante o processo de ozonização.....	82
FIGURA 28 -	Cromatogramas do composto TBOEP na degradação por UV nos tempos 0 (A) e 30 minutos (B).....	84
FIGURA 29 -	Cromatogramas do composto TBOEP na degradação por UV/H ₂ O ₂ nos tempos 0 (A) e 30 minutos (B) e espectro de massas do intermediário X14.....	86
FIGURA 30 -	Evolução ao longo do tempo de degradação do composto TBOEP e os principais produtos formados durante o processo UV/H ₂ O ₂	89
FIGURA 31 -	Cromatograma do composto TNBP na degradação por ozonização no tempo 30 minutos e espectro de massas do intermediário X1.....	106

FIGURA 32 -	Cromatograma do composto TNBP na degradação por ozonização no tempo 30 minutos e espectro de massas do intermediário X2.....	107
FIGURA 33 -	Cromatograma do composto TNBP na degradação por ozonização no tempo 30 minutos e espectro de massas do intermediário X4.....	107
FIGURA 34 -	Cromatograma do composto TNBP na degradação por ozonização no tempo 30 minutos e espectros de massa do intermediário X5.....	108
FIGURA 35 -	Cromatograma do composto TNBP na degradação por UV/H ₂ O ₂ no tempo 30 minutos e espectro de massas do intermediário X7.....	109
FIGURA 36 -	Cromatograma do composto TNBP na degradação por UV/H ₂ O ₂ no tempo 30 minutos e espectro de massas do intermediário X8.....	109
FIGURA 37 -	Cromatograma do composto TNBP na degradação por UV/H ₂ O ₂ no tempo 30 minutos e espectro de massas do intermediário X9.....	110
FIGURA 38 -	Cromatograma do composto TNBP na degradação por UV/H ₂ O ₂ no tempo 30 minutos e espectro de massas do intermediário X10.....	110
FIGURA 39 -	Cromatograma do composto TNBP na degradação por UV/H ₂ O ₂ no tempo 30 minutos e espectro de massas do intermediário X11.....	111
FIGURA 40 -	Cromatograma do composto TBOEP na degradação por ozonização no tempo 30 minutos e espectro de massas do intermediário X13.....	112
FIGURA 41 -	Cromatograma do composto TBOEP na degradação por UV/H ₂ O ₂ no tempo 30 minutos e espectro de massas do intermediário X15.....	113
FIGURA 42 -	Cromatograma do composto TBOEP na degradação por UV/H ₂ O ₂ no tempo 30 minutos e espectro de massas do intermediário X16.....	114

FIGURA 43 -	Cromatograma do composto TBOEP na degradação por UV/H ₂ O ₂ no tempo 30 minutos e espectro de massas do intermediário X17.....	114
FIGURA 44 -	Cromatograma do composto TBOEP na degradação por UV/H ₂ O ₂ no tempo 30 minutos e espectro de massas do intermediário X18.....	115
FIGURA 45 -	Cromatograma do composto TBOEP na degradação por UV/H ₂ O ₂ no tempo 30 minutos e espectro de massas do intermediário X19.....	115
FIGURA 46 -	Cromatograma do composto TBOEP na degradação por UV/H ₂ O ₂ no tempo 30 minutos e espectro de massas do intermediário X20.....	116
FIGURA 47 -	Cromatograma do composto TBOEP na degradação por UV/H ₂ O ₂ no tempo 30 minutos e espectro de massas do intermediário X21.....	116

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	Compostos, fórmulas e estruturas dos retardantes de chama estudados no trabalho.....	28
TABELA 2 -	Parâmetros físico-químicos do efluente secundário.....	49
TABELA 3 -	Limite de detecção, concentração inicial, e desvio padrão da média dos retardantes de chama na estação de tratamento de esgoto.....	50
TABELA 4 -	Valor de k dos experimentos de O ₃ e UV/H ₂ O ₂ (min ⁻¹).....	56
TABELA 5 -	Fórmulas e massas obtidas dos intermediários formados na degradação por ozonização do composto TNBP.....	68
TABELA 6 -	Fórmulas e massas obtidas dos intermediários formados na degradação por UV/H ₂ O ₂ do composto TNBP.....	75
TABELA 7 -	Fórmulas e massas obtidas dos intermediários formados na degradação por ozonização do composto TBOEP.....	81
TABELA 8 -	Fórmulas e massas obtidas dos intermediários formados na degradação por UV/H ₂ O ₂ do composto TBOEP.....	88
TABELA 9 -	Condições utilizadas no CG-MS/MS para determinação de retardantes de chama em efluente.....	105

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIações

CE: Contaminantes Emergentes

CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CG: Cromatografia Gasosa

COT: Carbono Orgânico Total

DOT: Dose de ozônio transferido

DQO: Demanda Química de Oxigênio

EHDP: Etano-1-hidroxi-1,1-bifosfonato

ETA: Estação de Tratamento de Água

ETEs: Estação de Tratamento de Efluentes

HO•: Radicais Hidroxila

k: Constante de velocidade de reação

LC/MS: Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas

m/z: Relação massa-carga

O₃: Ozonização

POAs: Processos Oxidativos Avançados

SST: Sólidos Suspensos Totais

SDT: Sólidos Dissolvidos Totais

TBOEP: Tris (2-butoxietil) fosfato

TCEP: Tris (2-cloroetil) fosfato

TCIPP: Tris (2-cloroisopropil) fosfato

TDCPP: Tris (2-cloro-1-(clorometil)etil) fosfato

TEHP: Tris (2-etilhexil) fosfato

TiBP: Tris (isobutil) fosfato

TMPP: Tris (metilfenil) fosfato

TNBP: Fosfato de tributila

TPhP: Trifenil fosfato

UV-Vis: Radiação Ultravioleta/Visível

UV: Radiação Ultravioleta

RESUMO

RAMOS, D. D. **Quantificação e degradação de retardantes de chama organofosforados em efluentes utilizando Processos Oxidativos Avançados.** 2016. 116p. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande - MS.

A água é de fundamental importância para a vida. É necessária na agricultura, na geração de energia elétrica, indústrias, consumo, transporte, dentre outros. Por isso, a poluição hídrica é um dos maiores problemas da sociedade. Sendo assim, várias tecnologias têm sido estudadas para o tratamento de efluentes. Os processos oxidativos avançados têm merecido destaque, apresentando resultados satisfatórios na remoção de diversos compostos, principalmente, os emergentes, os quais não são eliminados nos processos convencionais de tratamento de esgoto. Dentre os contaminantes emergentes, recentemente, vem se destacando os retardantes de chama. Compostos usados na fabricação de materiais que tem a capacidade de proteger contra a ignição do fogo podendo evitar um incêndio. Neste contexto, desenvolveu-se uma metodologia para quantificar 10 retardantes de chama em estação de tratamento de esgoto utilizando cromatografia gasosa. Em seguida, aplicou-se os métodos oxidativos O_3 e UV/ H_2O_2 afim de remover esses compostos do meio. Além disso, foram investigados os intermediários formados na degradação dos compostos Fosfato de tributílica (TNBP) e Tris (2-butoxietil) fosfato (TBOEP). Os resultados mostraram que haviam 6 retardantes de chama presentes no efluente secundário analisado. E os métodos oxidativos apontaram que os compostos aquíl fosfatos, como Tris (2-butoxietil) fosfato (TBOEP), Fosfato de tributílica (TNBP) e Tri-isobutil-fosfato (TiBP) são facilmente degradados por O_3 e UV/ H_2O_2 . Porém, os compostos clorados, como Tris (2-cloroetil) fosfato (TCEP), Tris (2-cloro-1-(clorometil)etil) fosfato (TDCPP) e Tris (2-cloroisopropil) fosfato (TCIPP) apresentaram uma taxa de degradação muito baixa em ambos os métodos. Em relação a investigação dos intermediários gerados nos processos de degradação por O_3 e UV/ H_2O_2 dos compostos TNBP e TBOEP, foi possível observar a formação de diversos compostos.

Palavras-chaves: Processos Oxidativos Avançados; Retardantes de Chama Organofosforados; Efluente.

ABSTRACT

RAMOS, D. D. **Quantification and degradation of organophosphorus flame retardants in waste using advanced oxidation processes.** 2016. 116p. Thesis of Doctoral – Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande – MS.

Water is fundamental for life. It is needed in agriculture, energy generation, industry, consumer, transportation, among others. Therefore, water pollution is one of the major problems of society. Thus, various technologies have been studied for the treatment of effluents. Advanced oxidation processes have been highlighted, with satisfactory results in the removal of various compounds, especially the emerging contaminants, which are not eliminated in conventional wastewater treatment processes. Among the emerging contaminants, recently, it has been outstanding flame retardants. Compounds used in the manufacture of materials that have the ability to protect against ignition of fire may prevent a fire. In this context, we developed a methodology to quantify 10 flame retardants in sewage treatment plant using gas chromatography. Then, it was applied oxidative methods O_3 and UV/H_2O_2 in order to remove these compounds from the medium. In addition, the intermediates formed were investigated in degradation of the compounds tributyl phosphate (TNBP) and tris (2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP). Results showed that 6 had flame retardant present in the secondary effluent analyzed. And oxidative methods showed that the compounds Aquil phosphates such as tris (2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP), tributyl phosphate (TNBP) and triisobutyl phosphate (TiBP) are easily degraded by O_3 and UV/H_2O_2 . However, chlorine compounds such as tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP), tris (2-chloro-1- (chloromethyl) ethyl) phosphate (TDCPP) and tris (2-cloroisopropil) phosphate (TCIPP) had a rate of very low degradation in both methods. Regarding the investigation of the intermediates generated in the degradation processes by O_3 and UV/H_2O_2 compounds TNBP and TBOEP, we observed the formation of various compounds.

Keywords: Advanced oxidation processes; organophosphorus flame retardants; effluents.

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1. Abundância e importância da água

Um dos recursos naturais mais abundantes no planeta terra é a água, cobre aproximadamente 70% da superfície terrestre. Porém, mais de 97% está nos oceanos, ou seja, é água salgada. Somente cerca de 3% da água do planeta é doce, e a maior parte se encontra na forma sólida (gelo). Logo, apenas uma porcentagem relativamente pequena de toda a água da terra está disponível para utilização pelo ser humano (MANAHAN, 2013; ROCHA et al., 2009).

A água é uma parte essencial de todos os sistemas vivos, o meio em que se iniciou a evolução da vida (MANAHAN, 2013). O ser humano além de utilizar água nas suas funções vitais, também utiliza os recursos hídricos para diversas atividades, tais como: geração de energia elétrica, agricultura, indústrias, transporte, dentre outros (BAIRD, 1998).

Ao longo da história, a qualidade e a quantidade de água disponível para o homem sempre foi um aspecto vital na determinação do seu bem-estar. Em todo o mundo persistem problemas relativos ao saneamento básico, que é a atividade relacionada com o abastecimento de água potável, o manejo de água pluvial, a coleta e tratamento de esgoto, a limpeza urbana, o manejo de resíduos sólidos e o controle de pragas e qualquer tipo de agente patogênico, visando à saúde das comunidades. Em certos aspectos, essas dificuldades estão ficando mais graves (MANAHAN, 2013; ROCHA et al., 2009).

1.2. Breve histórico sobre saneamento básico

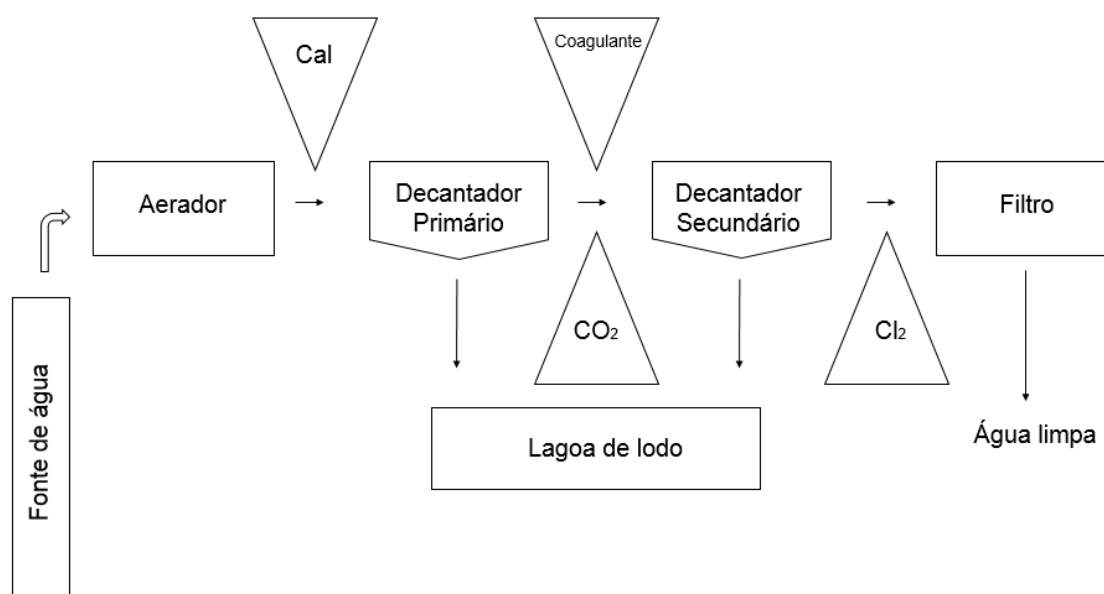
O primeiro sistema de distribuição de água surgiu há cerca de 4.500 anos, mas a comunidade aprendeu armazená-la para consumo próprio muito antes disso, grandes obras de saneamento foram desenvolvidas nas antigas Grécia e Roma, assim como, os canais de lançamento de efluentes (ROCHA et al., 2009).

A poluição generalizada de rios se iniciou com a introdução de sistemas de efluentes domésticos nas cidades. Tais sistemas já existiam na antiga babilônia, mas foi no império romano desde o século XI a.C., que passaram a ter longo emprego (ROCHA et al., 2009).

A idade média (400 a 1400 d.C.) constituiu um período caracterizado por 10 séculos de estagnação ou mesmo de retrocesso cultural, sob muitos aspectos, inclusive os sanitários. Os fossos dos castelos recebiam todas espécies de imundícies. Detritos de todo tipo acumulavam-se nas ruas e nas imediações das cidades, facilitando a proliferação de ratos e criando sérios problemas de saúde pública. Diversas foram as calamidades públicas surgidas pela falta de saneamento básico, a mais grave foi a epidemia de peste bubônica, que só na Europa, causou cerca de 25 milhões de mortes (ROCHA et al., 2009).

Durante o século XVIII, a situação agravou-se ainda mais, e no início da era industrial tornou-se indispensável a adoção de medidas visando o afastamento de resíduos. Dessa forma, surgiram novamente sistemas de efluentes sanitários e também industriais, cujo destino final eram os rios, que passaram a sofrer, rapidamente, os efeitos da poluição, caracterizado pela morte dos peixes e também pela transmissão de doenças, como a cólera. A Inglaterra, por constituir a sede da revolução industrial, foi um dos primeiros países a ser atingido. Por tal razão, lá mesmo começaram a surgir as primeiras tentativas de medir e caracterizar a poluição, os primeiros regulamentos visando à proteção sanitária dos cursos d'água e os primeiros processos de tratamento de águas residuais. Todas essas iniciativas foram, pouco a pouco, estendendo-se a outros países da Europa e América (ROCHA et al., 2009). Então, em 1829 foi construída em Londres, na Inglaterra, a primeira estação de tratamento de água, cuja função era coar água do rio em filtros de areia. Mais adiante, em 1847, foi iniciada a construção de redes de efluentes domésticos, aportando os resíduos diretamente nos mananciais. E nos anos seguintes, por volta de 1887, foi desenvolvido, na Alemanha, o primeiro sistema de tratamento de efluentes domésticos completamente mecânico (ROCHA et al., 2009).

Ao longo dos anos os tratamentos de água e efluentes sofreram modificações. O atual sistema de tratamento de água consiste em diversas etapas. A Figura 1 ilustra um diagrama esquemático de uma típica estação de tratamento de água municipal.

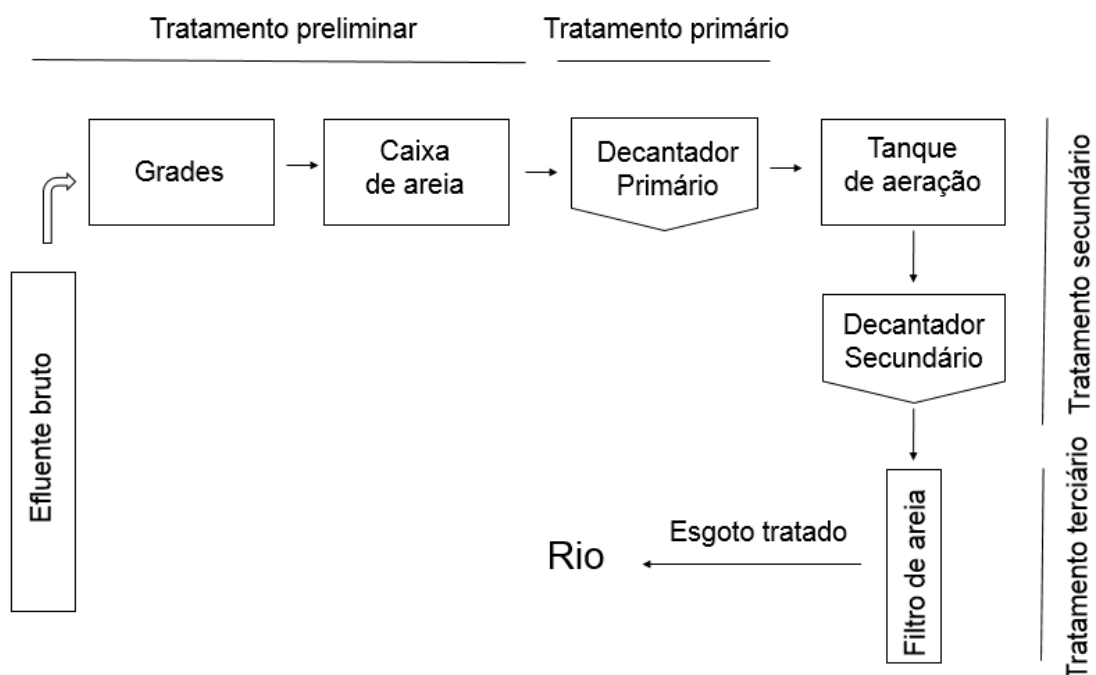
Figura 1. Esquema de estação de tratamento de água municipal.

Fonte: Modificado de MANAHAN, 2013.

No início do processo de tratamento a água passa por um aerador. O contato com o ar remove solutos voláteis, como sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono e metano. Remove também substâncias odoríferas voláteis. Além disso, o contato com o oxigênio auxilia na remoção do ferro com a oxidação do ferro (II) solúvel em ferro (III) insolúvel. A adição de cal na forma de CaO ou Ca(OH)_2 após a aeração eleva o pH, resultando na formação de precipitados contendo os íons responsáveis pela dureza Ca^{2+} e Mg^{2+} . Esses precipitados sedimentam-se na água em um decantador primário. A maior parte do material permanece em suspensão e requer a adição de agentes coagulantes (como o sulfato de ferro (III) e alumínio, que formam hidróxidos metálicos gelatinosos) para precipitar as partículas coloidais. Sílica ativada ou polieletrólitos sintéticos podem também ser adicionados a fim de estimular a coagulação ou a floculação. A precipitação ocorre em um decantador secundário após a adição de dióxido de carbono para reduzir o pH. O lodo sedimentado nos decantadores primário e secundário é bombeado para uma lagoa de lodo. Por fim, a água é clorada, filtrada e bombeada para as tubulações de distribuição (MANAHAN, 2013; TORTORA et al., 2012).

Os tratamentos de efluentes se dão de diversas maneiras, dependendo da natureza e da característica do efluente final. A Figura 2 mostra um diagrama esquemático de uma estação de tratamento de efluente.

Figura 2. Esquema de estação de tratamento de efluentes.



Fonte: Modificado de ROCHA et al., 2009.

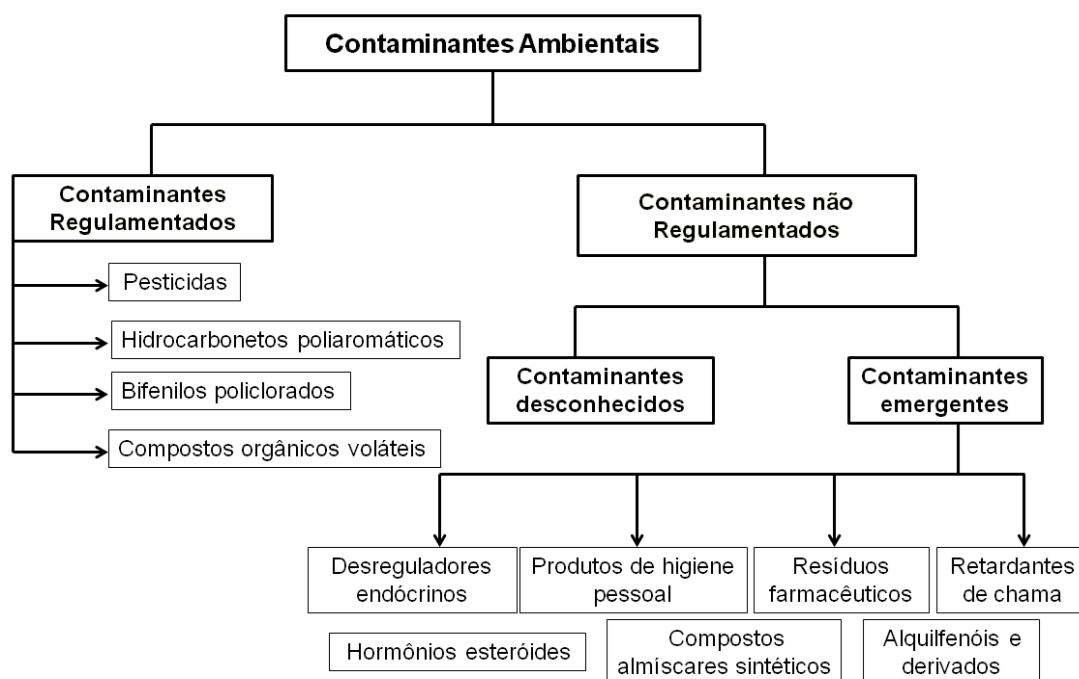
Geralmente, as estações de tratamento de efluentes (ETEs), apresentam tratamento preliminar, tratamento primário, secundário e terciário. O tratamento preliminar consiste na remoção de sólidos grosseiros através de grades, peneiras ou caixas de areias. Essa etapa tem a finalidade de proteger bombas e tubulações, evitando abrasão e obstrução, facilitando o transporte do líquido para a próxima etapa. O tratamento primário remove sólidos sedimentáveis em suspensão, óleos, graxas e parte da matéria orgânica em suspensão, estes vão se acumulando no fundo do decantador formando o lodo primário que depois é retirado para dar continuidade ao processo. No tratamento secundário ocorre a remoção da matéria orgânica dissolvida e em suspensão (não removida no tratamento primário). Esse tratamento é caracterizado pela oxidação da matéria orgânica por micro-organismos. E para finalizar, o tratamento terciário tem por objetivo a remoção de poluentes específicos e patogênicos (ROCHA et al., 2009; TORTORA et al., 2012).

Apesar do grande avanço no tratamento de águas e efluentes ao longo da história, atualmente, quase 750 milhões de pessoas não tem acesso a água potável. Ainda se estima que o planeta irá enfrentar um déficit de 40% no abastecimento de água em 2030, de acordo com os dados da UNESCO (Organização das Nações Unidas para Educação, Ciência e Cultura). Esse problema ocorreu devido a maior utilização de água diante do crescimento populacional e a poluição hídrica (MANAHAN, 2013).

1.3. Poluição Hídrica

A poluição hídrica é caracterizada pela introdução de qualquer matéria responsável pela alteração das propriedades físico-químicas e biológicas na água. Os prejuízos relacionados a contaminação de águas são diversos; compromete a qualidade da água para abastecimento, ocorre a morte de espécies aquáticas, além da proliferação de doenças como a febre tifóide, meningite, cólera, entre outras, as quais quando não tratadas ocasiona a morte do hospedeiro. De acordo com a Organização Mundial de Saúde, para cada 1 dólar investido em saneamento básico, são economizados cerca de 4,3 dólares em custo de saúde no mundo (MANAHAN, 2013).

Os sistemas aquáticos podem ser contaminados por diversas classes de poluentes orgânicos, como os contaminantes regulamentados (pesticidas, hidrocarbonetos poliaromáticos, dentre outros) e os contaminantes não regulamentados. Entretanto, recentemente, uma classe de contaminantes orgânicos têm despertado atenção da sociedade, sendo esses denominados como Contaminantes Emergentes (OLLER et al., 2011). A Figura 3 mostra uma classificação geral dos contaminantes específicos presentes no meio ambiente (KOT-WASIK et al., 2007).

FIGURA 3. Classificação geral dos contaminantes encontrados no meio ambiente.

Fonte: Modificado de KOT-WASKI et al., 2007.

Os Contaminantes Emergentes (CE) são substâncias químicas de origem natural ou sintéticas não legisladas, e que nas últimas décadas, por uma série de fatores, como padrão de consumo, falta de saneamento e adensamento populacional, entre outros, aumentaram sua concentração no ambiente, o que é de grande preocupação, porque são potencialmente tóxicos, causando efeitos adversos sobre o ecossistema e a saúde humana. São exemplos de contaminantes emergentes, os resíduos farmacêuticos, desreguladores endócrinos, plastificantes, pesticidas, produtos de higiene pessoal, retardantes de chama, entre outros (OLLER et al., 2011).

A contaminação do meio ambiente com esses poluentes pode ser gerada de diversas maneiras, como por exemplo, produtos de higiene descartados no esgoto doméstico, produtos usados nas atividades agrícolas, efluentes hospitalares, resíduos sólidos diversos e também os produtos das atividades industriais (MANAHAN, 2013). Nas estações de tratamento de efluentes (ETEs), estes compostos não são completamente removidos, sendo assim seu destino é o meio ambiente, especialmente os leitos de água (KÜMMERER, 2009; OLLER et al., 2011; RODIL et al., 2009).

Dentre os contaminantes emergentes gerados pelas indústrias, atualmente, vem se destacando os retardantes de chama, devido à sua toxicidade e potencial de bioacumulação (RODIL et al., 2009; SEGEV et al., 2009).

1.4. Retardantes de Chama

Na busca por uma melhor qualidade de vida, vem se desenvolvendo uma grande variedade de materiais, como veículos, móveis, eletrônicos, computadores, dentre outros. Alguns desses produtos são compostos por polímeros à base de petróleo, podendo, em certos casos, promover a ignição do fogo. Com isso, normas de segurança contra incêndios foram impostas em diversos países. Testes de inflamabilidade são normalmente realizados para avaliar a facilidade de ignição, a propagação das chamas, o calor libertado, e a toxicidade da fumaça. Neste contexto, os retardantes de chama são utilizados em diversos materiais para atingir os requisitos de normalização de incêndio (SPECIALCHEM, 2015).

Os retardantes de chama são compostos resistentes ao calor, e tem a capacidade de proteger contra a ignição do material evitando um incêndio. Também atuam produzindo menos fumaça e soltando uma menor concentração de gases tóxicos (SEGEV et al., 2009). Interagem em diferentes estágios do ciclo de fogo, dependendo da sua estrutura química. Interferindo durante o aquecimento, a decomposição, ignição ou a propagação das chamas (EHC, 1997; SPECIALCHEM, 2015).

Esses compostos podem ser reativos ou aditivos. Ambas as categorias podem influenciar largamente nas propriedades dos polímeros, como viscosidade, flexibilidade, densidade, etc. Os reativos são adicionados ao polímero através de reações químicas, durante o processo de polimerização. Já no caso dos aditivos, são moléculas de monômero, não ligados quimicamente ao polímero, formadas após a polimerização. Uma variedade de retardantes de chama têm sido desenvolvidos, com diferentes características físicas e composição química, se comportando de forma diferente durante a combustão. Assim, os retardantes de chama têm de ser cuidadosamente selecionados para cada material (SPECIALCHEM, 2015).

Esses produtos consistem, principalmente, de compostos orgânicos e inorgânicos com base em halogênios (bromados e compostos clorados), fósforo (organofosforados), nitrogênio (derivados de melamina) e hidróxidos metálicos

(hidróxidos de alumínio e magnésio). Os compostos organofosforados podem ser classificados em dois grupos: clorados e não clorados (EHC, 1997).

1.4.1. Retardantes de chama organofosforados

Os retardantes de chama organofosforados podem ser utilizados como aditivos ou reativos. Os benefícios desta classe de retardadores de chama incluem boa estabilidade térmica e compatibilidade com diversos polímeros de baixa volatilidade. Englobam uma ampla gama de aplicações na indústria de polímeros, são particularmente úteis com polímeros como epoxis, poliamidas e poliésteres. Esses compostos incluem ésteres de fosfato, fosfonatos e fosfinatos (SPECIALCHEM, 2015). Neste trabalho, foram estudados 10 compostos ésteres de fosfato, os quais foram quantificados e degradados em efluentes de estação de tratamento de esgoto. A Tabela 1 apresenta a fórmula e a estrutura química destes e uma breve descrição de cada é feita abaixo.

Tris (2-cloroetil) fosfato (TCEP) - É um retardante de chama aditivo que atua como plastificante e regulador da viscosidade em poliuretanos e outros polímeros. É usado na fabricação de aviões, automóveis, ferrovias, tintas e vernizes. Além de ser aplicado na indústria da construção, no mobiliário e na indústria têxtil (SCHER, 2012).

Tris (2-cloroisopropil) fosfato (TCIPP) - É um aditivo usado, principalmente, em espumas, sendo mais de 80% para espumas utilizadas em construções e mais de 17% em espumas utilizadas em estofados e roupas de cama. A produção total de TCIPP na União Européia foi de 36 mil toneladas no ano de 2000 (EURAR, 2008 (a)).

Trifenil fosfato (TPhP) – É um aditivo utilizado, principalmente, em PVC; sendo também aplicado em polímeros, filmes fotográficos, adesivos, tintas e revestimentos. A produção mundial de TPhP no ano de 2000 foi de cerca de 20 a 30 mil toneladas (SIDS, 2002).

Tris (2-cloro-1-(clorometil)etil) fosfato (TDCPP) - É um aditivo utilizado na indústria de automóveis e no setor mobiliário. Devido seu preço elevado este produto é usado onde um retardador de chama mais eficiente é necessário para cumprir as normas específicas. A produção total de TDCPP na União Européia foi de 10 mil toneladas no ano de 2000 (EURAR, 2008 (b)).

Fosfato de tributila (TNBP) - É um aditivo utilizado como solvente para os ésteres de celulose e gomas naturais, como agente anti-espumante para perfuração de poço de petróleo. E também usado como plastificante na fabricação de plásticos e resinas de vinilo e agente anti-espuma em fábricas de papel e tintas de impressão (SJÖGREN et al., 2010).

Tris (2-butoxietil) fosfato (TBOEP) – É um aditivo usado, principalmente, como agente anti-espuma, solvente em algumas resinas, modificador de viscosidade e como um plastificante em borracha sintética, plásticos e vernizes (EHC, 2000).

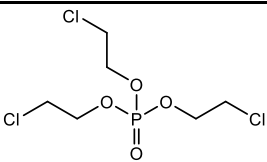
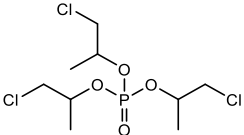
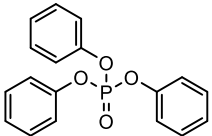
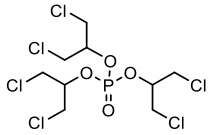
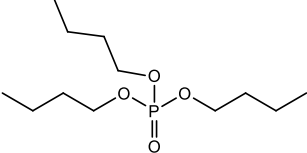
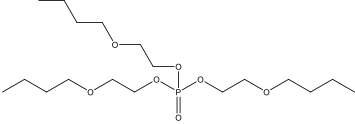
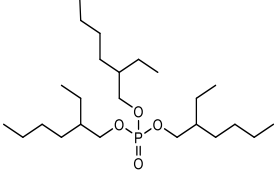
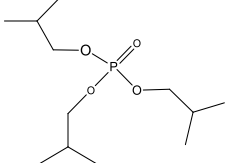
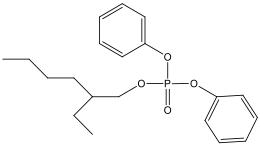
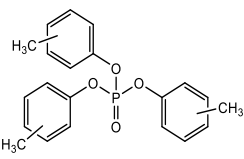
Tris (2-etilhexil) fosfato (TEHP) - Utilizado como aditivo em PVC, poliuretano, borrachas sintéticas e acetato de celulose. Além de ser usado como solvente para certas reações químicas (EHC, 2000).

Tris (isobutil) fosfato (TiBP) - Usado como aditivo retardador de chama em materiais plásticos à base de celulose e resinas sintéticas. Também é empregado em fluidos hidráulicos de aviões, na indústria têxtil e como agente anti-espuma (LANXESS, 2015).

Etano-1-hidroxi-1,1-bifosfonato (EHDP) – É um aditivo que atua como retardador de chama em PVC, poliuretano termoplástico, acetato de celulose. Podendo ser usado também em fluidos hidráulicos e em aplicações de contato com alimentos (BROOKE et al., 2009 (a)).

Tris (metilfenil) fosfato (TMPP) - Aditivo utilizado como retardador de chama em PVC, resinas fenólicas, borrachas sintéticas e outros polímeros polares, e como componente retardador de chama em fluidos hidráulicos (BROOKE et al., 2009 (b)).

Tabela 1. Compostos, fórmulas e estruturas dos retardantes de chama estudados no trabalho.

Compostos	Fórmulas	Estruturas
<i>Tris (2-cloroetil) fosfato (TCEP)</i>	$C_6H_{12}Cl_3O_4P$	
<i>Tris (2-cloroisopropil) fosfato (TCIPP)</i>	$C_9H_{18}Cl_3O_4P$	
<i>Trifenil fosfato (TPhP)</i>	$C_{18}H_{15}O_4P$	
<i>Tris (2-cloro-1-(clorometil)etil) fosfato (TDCPP)</i>	$C_9H_{15}Cl_6O_4P$	
<i>Fosfato de tributila (TNBP)</i>	$C_{12}H_{27}O_4P$	
<i>Tris (2-butoxi)etil fosfato (TBOEP)</i>	$C_{18}H_{39}O_7P$	
<i>Tris (2-etilhexil) fosfato (TEHP)</i>	$C_{24}H_{51}O_4P$	
<i>Tris (isobutil) fosfato (TiBP)</i>	$C_{12}H_{27}O_4P$	
<i>Etano-1-hidroxi-1,1-bifosfonato (EHDP)</i>	$C_{20}H_{27}O_4P$	
<i>Tris (metilfenil) fosfato (TMPP)</i>	$C_{21}H_{21}O_4P$	

Como citado anteriormente, os retardantes de chama apresentam diferentes estruturas químicas e propriedades físico-químicas. No caso dos aditivos, onde esses compostos não são ligados quimicamente ao material, pode ocorrer a fácil liberação dos mesmos para o ambiente circundante (RODRIGUEZ et al., 2006).

1.4.2. Contaminação do meio ambiente com retardantes de chama

Uma vez liberado no ambiente, os retardantes de chama podem ser encontrados em diversos meios. Estudos em diversos países relatam a presença desses compostos em zonas costeiras, poeiras de casas, carros, aviões, águas marinhas, rios, lixiviações de aterros sanitários, descargas de indústrias que usam esses compostos para fabricação de produtos, instalações de armazenamento de lixo eletrônico e estações de tratamento de águas residuais (ALLEN et al., 2013; BESIS, SAMARA 2012; BOLLMANN et al., 2012; ELJARRAT et al., 2007; LIU et al., 2012; MUENHOR et al., 2010; OSAKO et al., 2004; SJODIM et al., 2001; TER SCHURE et al., 2004). As estações de tratamento de efluentes são fontes pontuais de retardantes de chama, devido alguns destes compostos não serem eliminados nos processos convencionais de tratamento (RODIL et al., 2009). Ainda que, encontra-se diversos estudos sobre quantificação de retardantes de chama no ambiente, não há trabalhos no Brasil sobre a presença destes compostos no meio.

Apesar dos benefícios associados ao uso de retardantes de chama em termos de diminuir o número de mortes e lesões relacionadas com os incêndios, alguns destes compostos merecem atenção ambiental devido à sua toxicidade e potencial de bioacumulação, que podem resultar em efeitos negativos para o ambiente e a saúde humana (ANDRESEN et al., 2004; FU et al., 2013; RODIL et al., 2009; LIU et al., 2013).

A preocupação com a preservação do ambiente tem incentivado a pesquisa a desenvolver processos eficientes para a remoção de produtos químicos, como os retardantes de chama, do meio. Entre os tratamentos encontrados, os processos oxidativos avançados têm merecido destaque, apresentando resultados satisfatórios na remoção de diversos compostos (LEGRINI et al., 1993).

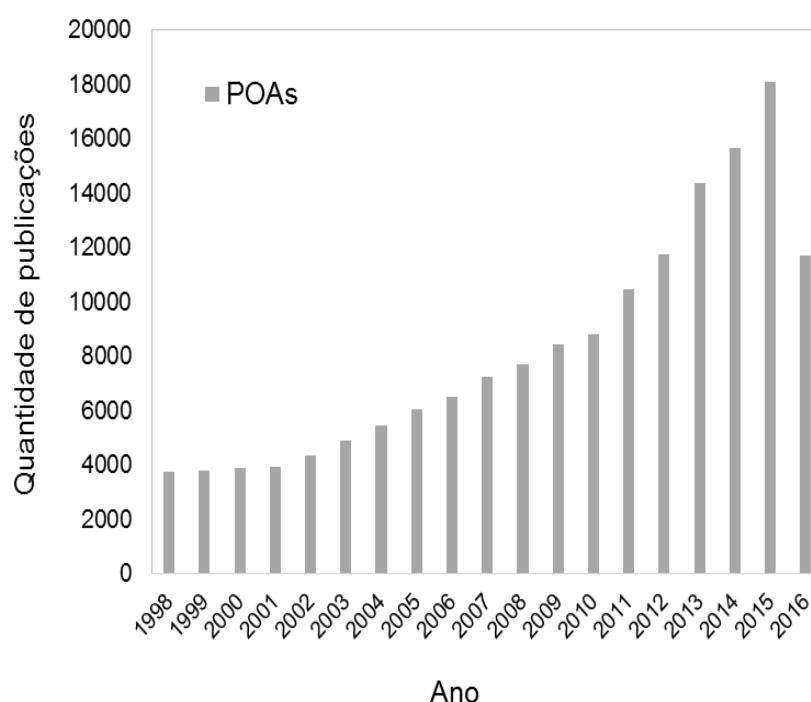
1.5. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados (POAs) se baseiam na geração de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) como agente oxidante, este tem um alto potencial padrão de redução, cerca de 2,8 V, sendo capaz de oxidar uma variedade de substâncias orgânicas, podendo mineralizá-las completamente, ou seja, transformá-las em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independente da presença de outros (LEGRINI et al., 1993; MACHULEK, et al., 2013).

Esses métodos podem ser utilizados para o tratamento de águas superficiais e residuais, tratamento das águas subterrâneas, descontaminação de solos, lodos produzidos no tratamento de esgotos municipais, produção de água ultrapura, tratamento de compostos orgânicos voláteis e controle de odor (ASHFAQ e KHATOON, 2014).

Os POAs apresentam diversas vantagens em relação a outros processos, como por exemplo, a capacidade de oxidação de compostos recalcitrantes e não biodegradáveis, a possibilidade de uso combinado com outros processos de tratamento, altas velocidades de reação, a destruição do poluente e não somente a transferência de fase, a operação em temperatura ambiente e possibilidade de utilização da luz solar, o que pode resultar em uma economia de custos considerável (KLAVARIOTI et al., 2009; PETROVIC et al., 2011).

Nos últimos anos, aumentou significativamente a quantidade de estudos publicados referentes aos POAs. A Figura 4 mostra um gráfico com a evolução do número de publicações no decorrer dos anos.

Figura 4. Número de publicações sobre POAs desde o ano de 1998

Fonte: <http://www.sciencedirect.com/>, palavra-chave “advanced oxidation processes”). Data de pesquisa: 11/05/2016.

Os POAs podem ser adaptáveis a problemas específicos de recuperação ambiental, devido a variabilidade das vias de produção dos radicais hidroxila (ANDREOZZI et al., 1999). Dependendo da maneira que os radicais hidroxilas são gerados, os POAs são classificados em heterogêneos ou homogêneos, ambos com uso ou não de radiação ultravioleta (LEGRINI et al., 1993).

Os sistemas heterogêneos envolvem a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial (LITTER, 1999; RAMOS et al., 2014). Os semicondutores são materiais sólidos, os quais a diferença de energia (band gap) entre a banda de valência e a banda de condução é pequena. Porém, alguns elétrons podem ser termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução e nesta condição o material pode conduzir eletricidade (LEE, 1999). O mecanismo da fotocatalise envolve a absorção de fótons na superfície de um semicondutor com energia igual ou maior à energia de “band gap” resultando na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna. O par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície

do catalisador. Na superfície, pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxirredução, com espécies adsorvidas como H₂O, H⁺, O₂ e compostos orgânicos (HOFFMANN et al., 1995; LITTER, 1999; NOGUEIRA, JARDIM, 1998).

Nos sistemas homogêneos não utilizam catalisadores na forma sólida, estes processos têm formas diferentes quanto a maneira de gerar radicais hidroxila, podendo ser classificados com ou sem o uso da radiação UV. Os mais utilizados são os processos fenton, foto-fenton e UV/H₂O₂ (LEGRINI et al., 1993; MACHULEK, et al., 2013). Abaixo descrevo alguns dos processos utilizados nesse trabalho.

1.5.1. Ozonização (O₃)

O ozônio é um gás incolor, com fórmula molecular O₃, massa molar de 48g/mol, em altas concentrações é tóxico, com alto poder oxidante (E₀ = 2,08V). Ele é a forma triatômica do oxigênio e, em fase aquosa, se decompõe em oxigênio e espécies radicalares (KUNZ et al., 2002; MACHULEK et al., 2009). Pode ser gerado a partir de descargas elétricas nas moléculas de O₂. As equações 1 e 2 mostram a formação do ozônio a partir da molécula de O₂:

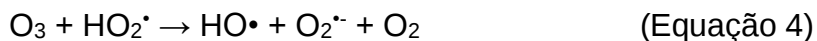


É um poderoso oxidante, utilizado há muitos anos em diversos países, por apresentar uma série de vantagens, como o alto potencial de oxidação do O₃ mesmo a baixas concentrações, a alta geração de radicais HO[•] em pH básico aumentando assim sua eficiência na decomposição da matéria orgânica e, também baixa sensibilidade a alterações de temperatura (DANTAS, 2005).

Em meio aquoso o íon hidróxido promove a decomposição do ozônio, com reações subsequentes que formam o radical hidroxila. A reação entre o ozônio e o íon hidróxido produz o íon superóxido e o radical hidroperóxido (DANTAS, 2005).



O ozônio reage com o radical hidropéroxido produzindo radicais hidroxila. Em adição, o ânion O_3^- se decompõe em radicais hidroxila (DANTAS, 2005).



Para pH ácido:



Para pH básico:



Adicionalmente, o ozônio também pode reagir com os radicais hidroxila (DANTAS, 2005). Como pode-se observar na equação 10:



O pH do meio afeta diretamente o processo de ozonização. A ação sobre a matéria orgânica pode ocorrer de forma direta via ozônio molecular ou indireta via radical $HO^\bullet$. Em pH ácido, a oxidação via ozônio molecular é predominante. O ozônio reage principalmente com compostos com grupos funcionais específicos, como reações de adição eletrofílica, nucleofílica ou dipolar (reação direta, O_3). Em meio básico, o caminho preferencial é o indireto, via radicais $HO^\bullet$, que são espécies que reagem não seletivamente de uma maneira mais ampla com compostos orgânicos. Com pH entre 4 e 9 ambos agem em conjunto (radical $HO^\bullet$ e ozônio molecular) (DANTAS, 2005; PEREIRA, 2001).

1.5.2. UV/H₂O₂

A radiação UV do espectro eletromagnético está situada na faixa de 40 a 400nm de comprimento de onda, entre os raios X e a luz visível (SOBOTKA, 1993). Essa radiação pode ser utilizada em desinfecção de águas, em um processo conhecido como fotólise direta. Porém, somente a radiação UV não é suficiente para alcançar a degradação de compostos orgânicos. Geralmente, o uso de UV com reagentes químicos proporciona bons resultados (MANAHAN, 2013).

A combinação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) com irradiação ultravioleta (UV) tem sido usada com êxito na remoção de contaminantes presentes em efluentes. O processo combinado é muito mais eficiente do que o uso separado de cada um deles, devido a produção de radicais hidroxila (VOGNA et al., 2004; PEREIRA et al., 2007; YUAN et al., 2009).

O processo UV/H₂O₂, que combina a radiação ultravioleta (UV) com peróxido de hidrogênio (H₂O₂), é baseado na formação de radicais hidroxila pela fotólise direta de H₂O₂ e em reações de oxidação das moléculas orgânicas pelos radicais HO[•].

O mecanismo mais aceito para fotólise do H₂O₂ é a quebra da molécula de H₂O₂ por fótons com energia superior à da ligação O-O (48,5 kcal/mol ~220nm). Este mecanismo tem um rendimento quântico quase unitário produzindo quase quantitativamente dois HO[•] por cada molécula de H₂O₂, como mostra a equação abaixo (LEGRINI et al., 1993):



Em seguida ocorre uma série de reações de propagação de radicais livres até a oxidação completa do composto, que se traduz na conversão das moléculas a CO₂ e H₂O (PEREIRA, 2011).

O aumento da concentração de H₂O₂ leva a um aumento da taxa de degradação que pode ser explicado pela produção adicional de radicais HO[•]. Porém com excesso de peróxido e altas concentrações de HO[•] reações competitivas podem inibir a degradação. Os radicais HO[•] são suscetíveis a recombinar-se ou reagir de acordo com as seguintes reações (PEREIRA, 2011):



Este efeito sequestrante do radical $\text{HO}^\bullet$, onde os radicais livres reagem com o peróxido de hidrogênio diminuindo assim a sua contribuição para a reação, pode levar uma diminuição das taxas de degradação. Portanto, as reações com peróxido de hidrogênio precisam de uma quantidade certa, pois um excesso pode fazer o rendimento decair devido a essas reações (PEREIRA, 2011).

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

A pesquisa teve como objetivo desenvolver uma metodologia para quantificar retardantes de chama em efluente de estação de tratamento de esgoto, bem como, estudar a degradação utilizando Processos Oxidativos Avançados (POAs). E verificar os intermediários formados na degradação dos compostos TNBP e TBOEP.

2.1. Objetivos específicos

O trabalho dividiu-se em dois capítulos:

Capítulo 1

- Desenvolver uma metodologia para quantificar retardantes de chama em efluente secundário da estação de tratamento de esgoto, utilizando cromatografia gasosa;
- Tratar o efluente com métodos oxidativos avançados (O_3 e UV/ H_2O_2) e quantificar a remoção dos retardantes de chama organofosforados, utilizando cromatografia gasosa.

Capítulo 2

- Identificar os intermediários formados na degradação, por O_3 e UV/ H_2O_2 , dos compostos TNBP e TBOEP, utilizando cromatografia líquida acoplada ao detector de massas com ionização por eletrospray.

3. Capítulo 1

Quantificação e degradação de retardantes de chama em efluentes de estação de tratamento de esgoto utilizando O_3 e UV/ H_2O_2

3.1. Tratamento de efluentes contaminados com retardantes de chama organofosforados

A elevada utilização de retardantes de chama organofosforados resultou em altas concentrações desses compostos em rios. Sendo estes provenientes de diversos meios, como descargas industriais e efluentes de estação de tratamento de esgoto, uma vez que, alguns desses produtos são resistentes aos tratamentos convencionais (ANDRESEN et al., 2004; RODRIGUEZ et al., 2006; REEMTSMA et al., 2008; SEGEV et al., 2009).

A presença desses compostos em águas superficiais é motivo de preocupação, devido sua persistência e toxicidade, que pode resultar em efeitos negativos para o ambiente e a saúde humana (RODIL et al., 2009; FU et al., 2013). Visando a preservação dos ecossistemas aquáticos tem-se desenvolvido processos eficientes para a remoção de micropoluentes de efluentes de ETEs. Entre outros tratamentos, os processos oxidativos avançados (POAs) foram apontados como eficientes para o tratamento de contaminantes orgânicos. Sendo capazes de oxidar uma variedade de substâncias, chegando, em muitos casos, a mineralização, ou mesmo, a transformação de substâncias orgânicas complexas em intermediários mais biocompatíveis (TIJANI et al., 2014).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é estudar a ocorrência de um conjunto de 10 retardantes de chama organofosforados em águas residuais na Catalunha (Espanha), e aplicar os processos oxidativos avançados (O_3 e UV/ H_2O_2) para investigar o potencial dessas tecnologias para a remoção desses compostos recalcitrantes de efluentes secundários municipais de ETEs.

3.2. Metodologia

3.2.1. Reagentes

- Padrão de Tris (2-cloroetil) fosfato (TCEP) (98,0%), Tris (2-cloro-1-(clorometil)etil) fosfato (TDCPP) (98,0%), Trifenil fosfato (TPHP), (2-etilhexil-difenil) fosfato (EHDP), Fosfato de tributila (TNBP) (99,0%) e Tris (2-cloroisopropil) fosfato (TCIPP) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Alemanha). Sendo o TCIPP obtido como uma mistura

de isômeros (tris (2-cloroisopropilo) fosfato, bis (1-cloro-2-propil) fosfato de 2-cloropropilo, e bis (2-cloropropil) fosfato de 1-cloro-2-propil).

- Tris (2-butoxietil) fosfato (TBOEP) (95,8%), Tris (2-etilhexil) fosfato (TEHP) (98,0%) e Tris (metilfenil) fosfato (TMPP) foram adquiridos como padrão líquido puro a partir da Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha).
- Tris (isobutil) fosfato (TiBP) em 1000 ng mL⁻¹ foi adquirido da Chiron (Trondheim, Noruega).
- O padrão sólido de Trifenil fosfato-D15 (TPhP-D15) (98,0%) foi adquirido da Sigma-Aldrich (Alemanha).
- Fosfato de tributila-D27 (TNBP-D27) (98,0%), como padrão sólido, foi adquirido pelo Cambridge Isotope Laboratories (Andover, EUA).
- Metanol (99,5%), diclorometano (99,96%), acetato de etilo (99,8%) e tolueno (99,9%) foram adquiridos pela Merck (Darmstadt, Alemanha).
- Ciclohexano foi adquirido pela Scharlau (Sentmenat, Espanha).
- Soluções de peróxido de hidrogênio (30% m/v) e de sulfito de hidrogênio de sódio foram adquiridas a partir da Panreac.

3.2.2. Coleta da amostra

Um volume de 60 L de águas residuais (efluente secundário) coletado da estação de tratamento de esgoto (ETE) Gavá-Viladecans em Barcelona, na Espanha (Figura 5) foi transportado para o laboratório e armazenado em frasco de vidro a 4°C. A Figura 6 ilustra o processo de decantação secundária da estação de tratamento de esgoto. A ETE é utilizada para tratar efluente de uma população de cerca de 300 mil habitantes e utiliza o processo convencional de lodos ativados. Além disso, a estação trata efluentes de algumas indústrias, o que justifica a variabilidade dos parâmetros químicos ao longo do tempo. Para explorar a capacidade dos processos oxidativos avançados (O₃ e UV/H₂O₂) no controle de retardantes de chama recalcitrantes, uma amostra de efluente da estação de tratamento de esgoto foi recolhida e caracterizada. Antes das análises de caracterização e realização dos experimentos o efluente foi filtrado utilizando papel de filtro de 10 µm.

Figura 5. Localização da Estação de Tratamento de Esgoto Gavá-Viladecans na Espanha.



Figura 6. Ilustração do tanque de decantação secundária da estação de tratamento de esgoto Gavá-Viladecans na Espanha.



3.2.3. Caracterização do efluente

Vários métodos e técnicas foram utilizados para caracterizar o efluente, que são brevemente descritos a seguir:

O Carbono Orgânico Total foi medido utilizando um analisador da Simadzu-TOC-VCSN.

Para medir a demanda química de oxigênio (DQO) foi seguido o procedimento 5210 e 5220D do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (Standard Methods, 2005).

As concentrações dos ânions e cátions foram determinadas por cromatografia iônica utilizando o equipamento de alta resolução Compact IC Metrohm com coluna Metrosep A Supp 4–250. Brometos foram analisados por cromatografia iônica (881 Compact IC pro Metrohm) com detecção por condutividade seguindo o padrão Espanhol UNE-EN ISO 10304-2:1995.

A concentração de amônio foi medida por um eletrodo seletivo a amônio SympHony. A turbidez foi determinada utilizando um turbidímetro Hach2100P. Absorção UV em 254 nm foi medida utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer.

Os sólidos suspensos totais (SST) e os sólidos dissolvidos totais (SDT) foram analisados segundo o procedimento 2540 D do Standard Methods (Standard Methods, 2005).

3.2.4. Ozonização (O₃)

A Figura 7 apresenta um esquema da instalação de laboratório utilizada para os experimentos de ozonização. O sistema é composto por um gerador de ozônio (1), agitador magnético (2), reator (3), gás O₃ (4), analisadores de entrada e saída de O₃ (5 e 7) e frascos contendo iodeto de potássio (KI) (6 e 8). Os experimentos foram realizados em um reator de 2 L acoplado a um sistema termostático, que manteve a temperatura em 20°C. Para os experimentos de ozonização foram utilizados 2 L do efluente secundário. A Figura 8 ilustra o sistema de ozonização utilizado nos experimentos de degradação. O tempo de reação nos experimentos foi de 60 minutos, sendo que alíquotas foram coletadas em 0, 2, 4, 7, 10, 30 e 60 minutos. O fluxo de gás foi injetado por meio de difusores, com um caudal de 60 Lh⁻¹ e uma concentração de ozônio de 10 gO₃Nm⁻³. O consumo de ozônio foi calculado como

ozônio acumulado transferido para a amostra de água por unidade de volume da amostra.

Figura 7. Esquema da instalação do sistema de ozonização.

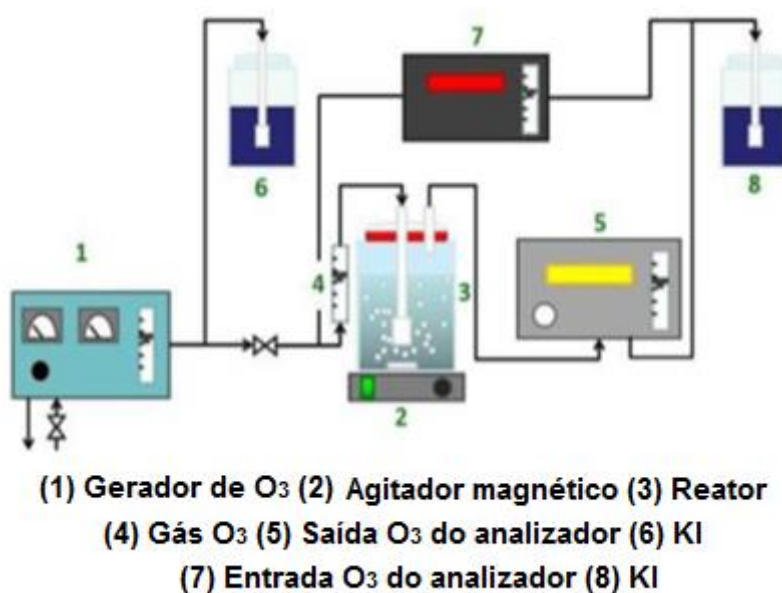


Figura 8. Ilustração do sistema de ozonização.



3.2.5. UV/H₂O₂

A Figura 9 apresenta um esquema da instalação de laboratório utilizada para os experimentos de UV e UV/H₂O₂. O sistema é composto por 3 lâmpadas Philips (1), agitador magnético (2), banho termostático (3) e um reator (4). Os experimentos de UV e UV/H₂O₂ foram realizadas em um reator de 2 L com um sistema termostático que manteve a temperatura em 25°C. Foi utilizado 2 L do efluente secundário. A Figura 10 ilustra o sistema utilizado nos experimentos de degradação de UV e UV/H₂O₂. O tempo de reação nos experimentos foi de 60 minutos, sendo que alíquotas foram coletadas em 0, 2, 4, 7, 10, 30 e 60 minutos. Uma única dose de peróxido de hidrogênio foi adicionada antes de iniciar a irradiação, a uma concentração inicial de 20 mg L⁻¹. No final do experimento foi adicionado bissulfito de sódio (NaHSO₃) a fim de parar a reação. O sistema de irradiação incluiu três lâmpadas de Hg de baixa pressão UV (Philips, 8W) que emitem a 254 nm, localizadas dentro de tubos de quartzo (igualmente separadas) imersos no fotoreator. O fluxo fotônico foi medido por actinometria química (KUHN et al., 2004) e foi 1,69 x 10⁻⁵ mols de fótons em 254 nm. A concentração de H₂O₂ foi determinada utilizando o procedimento espectrofotométrico para o metavanadato de potássio a 450 nm (NOGUEIRA et al., 2005).

Figura 9. Esquema da instalação do sistema de UV e UV/H₂O₂.

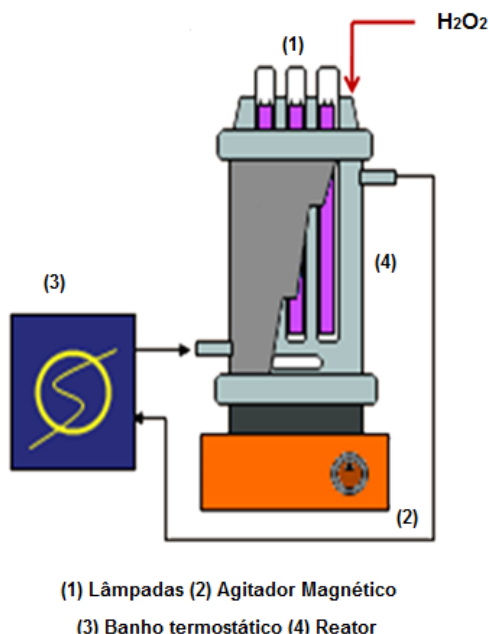


Figura 10. Ilustração do sistema de UV e UV/H₂O₂.



3.2.6. Medidas analíticas

3.2.6.1. Cromatografia Gasosa (CG)

A Cromatografia Gasosa é uma técnica utilizada para separação e quantificação de produtos diversos, podendo também ser usada para identificação, quando acoplada a um detector qualitativo (COLLINS et al., 2006; HARRIS, 2013; SKOOG et al., 2009).

Atualmente, está sendo usada nas mais diversas áreas, como na análise ambiental, nas indústrias químicas e farmacêuticas, na análise de alimentos e de produtos petroquímicos, na medicina, na pesquisa e em outras (COLLINS et al., 2006).

Um equipamento de Cromatografia Gasosa consiste em uma fonte de gás de arraste, controlador de vazão e regulador de pressão, sistema de injeção da amostra, coluna cromatográfica, sistema de detecção e um sistema de registro e tratamento de dados (SKOOG et al., 2009).

A análise se dá basicamente da seguinte maneira: a amostra, por meio do sistema de injeção é introduzida na coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna, possibilita a vaporização dessas substâncias que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados e chegam na saída da coluna em

tempos diferentes. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e a quantificação dessas substâncias (COLLINS et al., 2006).

É uma técnica com um poder de resolução excelente, tornando possível, muitas vezes, a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra. Além de que, é capaz de obter baixos limites de detecção. Apesar da CG apresentar essas vantagens, também apresenta alguns inconvenientes. Essa técnica pode ser empregada somente para análise de substâncias voláteis e termicamente estáveis; caso contrário, há necessidade de se formar um derivado com essas características, o que nem sempre é viável porque a etapa de preparação pode ser longa e complexa, aumentando o tempo e custo da análise (COLLINS et al., 2006).

A análise quantitativa por Cromatografia Gasosa envolve a obtenção do cromatograma da amostra, a medida da área dos picos de interesse e o cálculo da massa correspondente a cada um dos picos. O método mais direto de análise cromatográfica gasosa quantitativa se dá pela preparação de uma série de soluções padrão cuja a composição se aproxima daquela da amostra (Método do Padrão Externo). Os cromatogramas para os padrões são obtidos e as alturas dos picos ou suas áreas são empregadas em um gráfico em função da concentração para se obter uma curva analítica. Um gráfico dos dados deve fornecer uma linha reta passando pela origem; as análises quantitativas são baseadas nesses gráficos (SKOOG et al., 2009).

O método citado acima é conhecido como padrão externo. Como é muito difícil conseguir boa reprodutibilidade, às vezes, ele é sujeito à grande imprecisão. Para evitar este problema, pode-se usar o Método do Padrão Interno, onde uma quantidade conhecida de um composto (padrão interno), diferente do analito, é adicionado em cada solução a ser injetada. E a razão entre a área do pico do analito (ou sua altura) e a área do pico do padrão interno (ou sua altura) é utilizada como parâmetro analítico (SKOOG et al., 2009). Os padrões internos são especialmente úteis para as análises em que a quantidade da amostra analisada, ou a resposta do instrumento, varia ligeiramente a cada análise (HARRIS, 2013).

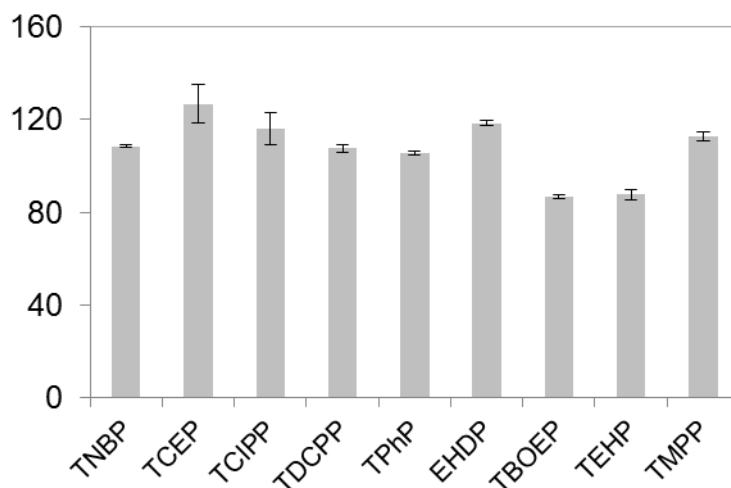
3.2.6.2. Preparo das amostras/ Extração líquido-líquido

Para a análise das alíquotas recolhidas durante as experiências de degradação, um método de extração líquido-líquido para retardantes de chama em

águas residuais foi desenvolvido, a fim de se obter um método relativamente rápido e barato. Em primeiro lugar, a eficiência da extração de diferentes solventes (ciclohexano, diclorometano e acetato de etilo/ciclo-hexano (5:2 v/v)) foram testados usando 25 mL de água Milli-Q fortificada com 1 mg L⁻¹ de retardantes de chama e 4 mg L⁻¹ de TPhP-D15 e TNBP-D27. Extrações com cada tipo de solvente foram realizadas em duplicata. Em cada caso, a extração foi realizada empregando-se 5 mL de solvente, sob agitação vortex (1 min), seguida por extração com ultrasson (10 min). Este procedimento foi repetido duas vezes utilizando 2,5 mL do solvente, obtendo um total de 10 mL do solvente no final do procedimento de extração. Após a extração, o solvente foi evaporado utilizando um fluxo de hidrogênio, e o resíduo foi resuspenso com 250 µL de tolueno. As melhores recuperações foram obtidas utilizando acetato de etila/ciclohexano (5:2 v/v) (de 90 a 120%), enquanto a extração com diclorometano apresentou sobreposição de picos e a extração com hexano apresentou fraca recuperação para o TCEP (<40%). Assim, a mistura de acetato de etila/ciclohexano (5:2 v/v) foi escolhida.

Um estudo de recuperação foi realizado usando águas residuais (efluente), em triplicata, a fim de avaliar o efeito da matriz e a precisão do método. Extrações com acetato de etila/ciclohexano (5:2 v/v) foram realizadas como descrito anteriormente. As recuperações variaram entre 87-127% e desvio padrão relativo foi inferior a 10% (Figura 11).

Figura 11. Estudo de recuperação dos compostos analisados no efluente secundário.



Esses resultados foram semelhantes aos obtidos para água Milli-Q, indicando que o efeito matriz na recuperação não interferiu na extração. Assim, foi feito um branco utilizando água Milli-Q enriquecida, e esta foi extraída juntamente com cada conjunto de amostras. Os limites de detecção do método foram determinados, bem como a concentração média dos retardantes de chama. Uma vez que os compostos foram detectados nos brancos de laboratório, os limites de detecção foram estimados através da média encontrada nos brancos mais 3 vezes o desvio padrão. Recuperações dos compostos TPhP-D15 e TNBP-D27 foram determinadas nos extratos de alíquotas dos experimentos de degradação, a fim de avaliar a eficiência da extração. A recuperação foi de $101 \pm 16\%$ para TPhP-D15 e $76 \pm 16\%$ para TNBP-D27.

3.2.6.3. Análise

A determinação de retardantes de chama em extratos de águas residuais foram realizados em um CG-MS/MS Agilent 7890A equipado com um Triplo Quadrupolo. A coluna utilizada foi a DB-5MS com 15 m (comprimento) x 0,250 milímetros (ID) x 0,10 um (película) (J & W Scientific, EUA). O método analítico utilizado foi descrito em Cristale e Lacorte, 2013. A Tabela 9 (ver em apêndice) apresenta as condições utilizadas no CG-MS/MS.

3.3. Resultados e discussões

3.3.1. Caracterização do efluente secundário

Para explorar a capacidade dos processos oxidativos avançados (O_3 e UV/ H_2O_2) no controle de retardantes de chama recalcitrantes, uma amostra de efluente da estação de tratamento de esgoto foi recolhida e caracterizada. Os parâmetros físico-químicos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros físico-químicos do efluente secundário.

Parâmetros	Valores	Parâmetros	Valores
COT (mg C L ⁻¹) Filtrado 0.45µm	18,34	PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	35,00
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹) Filtrado 0.45µm	0,2354	SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	296,10
DQO (mg O ₂ L ⁻¹) Filtrado 0.45µm	40,32	NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	52,40
DQO (mg O ₂ L ⁻¹) Não filtrado	51,09	Na ⁺ (mg L ⁻¹)	363,65
pH Não filtrado	7,58	K ⁺ (mg L ⁻¹)	52,05
Turbidez (NTU) Não filtrado	7,11	Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	128,05
SST (mg L ⁻¹)	25,8	Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	43,75
STD (mg L ⁻¹)	21,6	Cu (mg L ⁻¹)	< 0,02
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	0,00	Fe (mg L ⁻¹)	0,13
Br ⁻ (mg L ⁻¹)	0,00	Zn (mg L ⁻¹)	0,05
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	10,0		

Alguns dos parâmetros analisados na Tabela 2 afetam diretamente os processos de degradação, como exemplo o pH, que influencia na ozonização. Uma vez que o pH se encontra em 7,58 a degradação pode ocorrer tanto via radicais hidroxila como via ozônio molecular. A turbidez é outro fator que influencia na degradação. Uma vez que a remoção dos compostos depende da presença de HO• no meio reacional, a inibição do consumo de H₂O₂ devido à absorção de radiação UV por matéria orgânica, contribui para as baixas taxas de remoção dos compostos.

3.3.2. Ocorrência de retardantes de chama organofosforados em efluentes de estação de tratamento de esgoto da região da Catalunha na Espanha.

A Tabela 3 mostra o limite de detecção, juntamente com a concentração inicial e o desvio padrão da média dos retardantes de chama encontrados na estação de tratamento de esgoto. Foram analisados 10 retardantes de chama organofosforados (TCEP, TDCPP, TCIPP, TiBP, TNBP, TBOEP, TEHP, EHDP, TMPP e TPhP), porém, somente 6 estavam presente em concentrações maior que o limite de detecção, sendo assim, estes foram estudados nos processos de degradações.

Tabela 3. Limite de detecção, concentração inicial e desvio padrão da média dos retardantes de chama na estação de tratamento de esgoto.

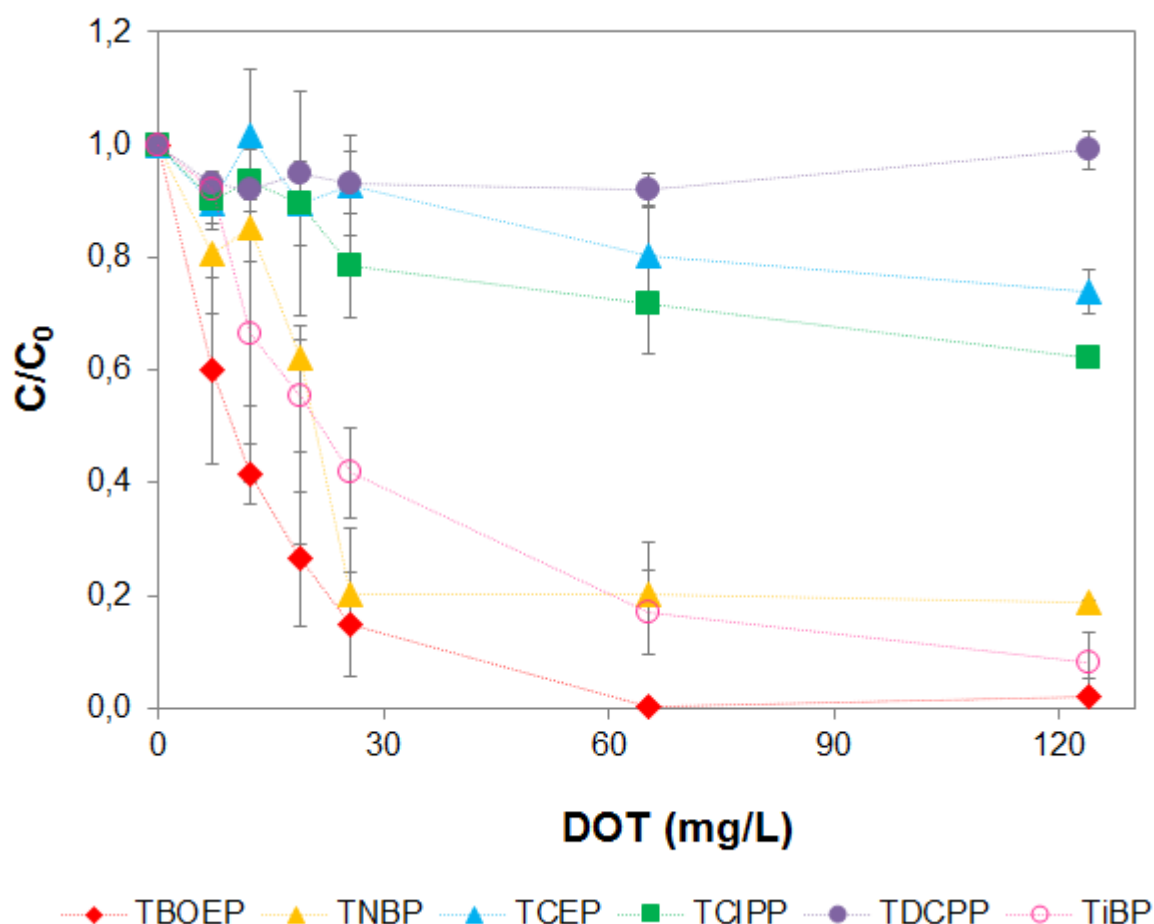
	Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração inicial ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Desvio padrão
TCEP	0,022	0,33	0,04
TDCPP	0,0010	0,70	0,10
TCIPP	0,28	4,00	0,40
TiBP	0,017	0,50	0,20
TNBP	0,014	0,08	0,02
TBOEP	0,00055	0,18	0,08

(Tris (2-cloroetil) fosfato (TCEP); Tris (2-cloro-1-(clorometil)etil) fosfato (TDCPP); Tris (2-cloroisopropil) fosfato (TCIPP); Tris (isobutil) fosfato (TiBP); Fosfato de tributila (TNBP); Tris (2-butoxietil) fosfato (TBOEP))

3.3.3. Experimentos de degradação

3.3.3.1. Ozonização (O_3)

Para avaliar a eficiência do processo de ozonização, o gás ozônio foi borbulhado no efluente de águas residuais durante uma hora e a concentração de retardantes de chama foi medida ao longo do tempo de reação (60 minutos). Os ensaios foram realizados em triplicata para assegurar a reprodutibilidade. A Figura 12 compara a extensão da remoção dos compostos com a dose de ozônio transferido para os seis retardadores de chama detectados no efluente da estação de tratamento de esgoto.

Figura 12. Remoção de retardantes de chama no processo O₃.

O TBOEP mostrou maior remoção percentual mesmo em doses baixas de ozônio. Quando a dose de ozônio atingiu 65 mgL⁻¹, mais de 80% de TBOEP, TNBP e TiBP foram degradados, enquanto os clorados TCEP e TCIPP submeteram-se apenas cerca de 30% de eliminação no fim do tratamento (DOT = 124). Nenhuma taxa de degradação significativa foi observada no TDCPP. Estes resultados estão de acordo com o trabalho de Andresen & Bester (2006) que testou eliminação de retardantes de chama em água potável, e concluiu que os clorados (TCIPP, TDCPP e TCEP) foram apenas parcialmente removidos por ozonização. O trabalho de Sacher e colaboradores (2010) também demonstrou que retardantes de chama clorados e bromados (1- e 2-bromoestireno, 2,4- e 2,6-dibromofenol, ácido tetrabromoftálico, anidrido tetracloroftálico, ácido clorêndico, TDCPP, TCEP e TCiPP) não são eficazmente removidos pela ozonização, mesmo em elevada concentração de ozônio.

É bem conhecido que a ozonização é altamente afetada pelo pH da água. Em condições neutras ou alcalinas o ozônio é decomposto em radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), que têm alto potencial para oxidar diversos compostos orgânicos. Neste estudo, o valor do pH durante a ozonização foi mantido em torno de 7,5 (Tabela 2). Portanto, a presença de $\text{HO}^\bullet$ durante o processo não pode ser negligenciada. Sabe-se que a remoção de vestígios de contaminantes orgânicos através de $\text{HO}^\bullet$ torna-se mais importante a partir da demanda de ozônio inicial (DOI = a dose de ozônio transferida necessária para se obter um nível de ozônio dissolvido mensurável é excedida) (WERT et al, 2009). Para efluentes secundários, a DOI varia de 0,3-0,5 $\text{mgO}_3/\text{mg C}$ (HASEGAWA et al., 2008). Apenas o TBOEP foi esgotado parcialmente (entre 40-60%).

A reação direta do ozônio molecular pode ser também uma importante via de reação para alguns compostos. No entanto, exceto para os compostos de arilo, a estrutura molecular dos compostos-alvo que não favorece a via de degradação. Assim, pode assumir-se que o mecanismo indireto por reação com $\text{HO}^\bullet$ é o principal responsável pela redução de retardantes de chama em águas residuais.

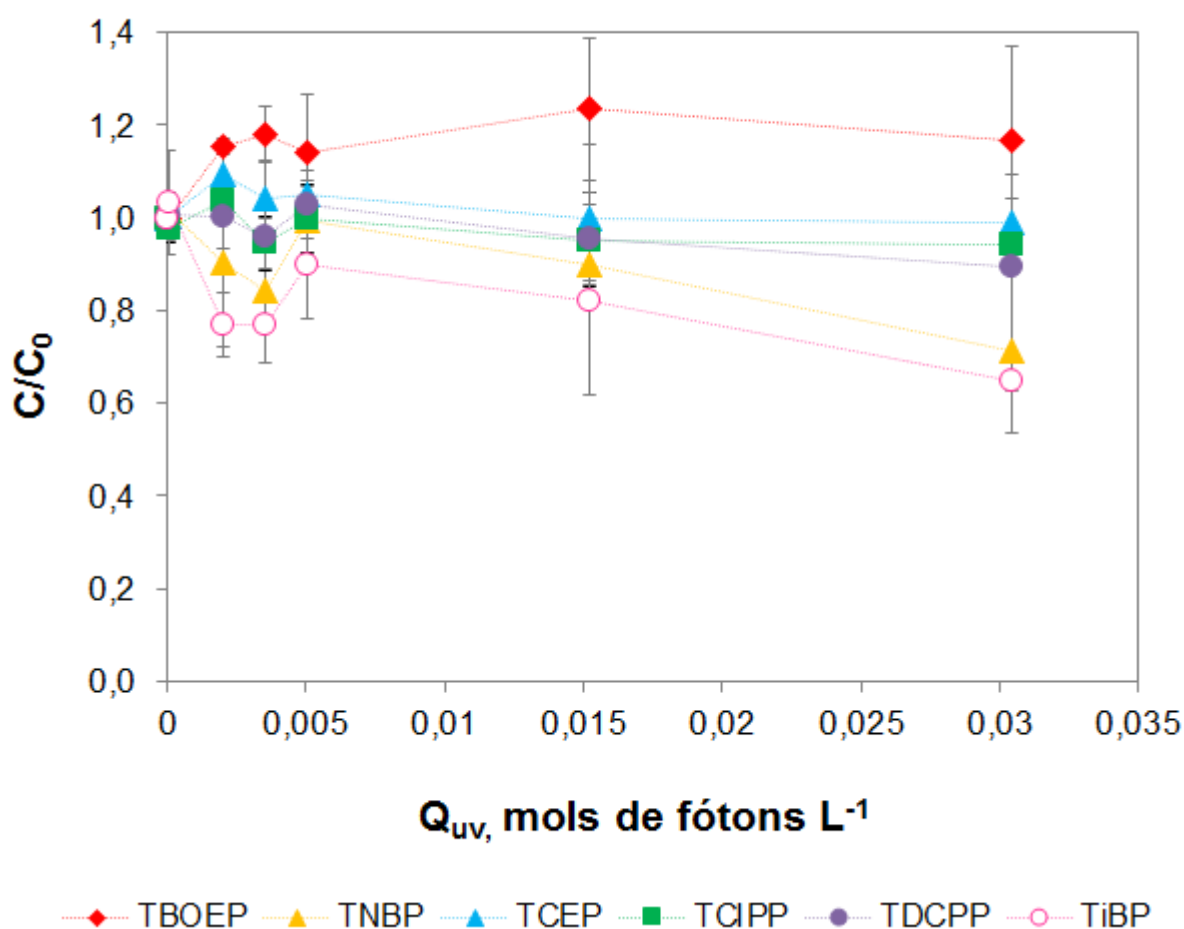
Entre os compostos o TBOEP é mais rápido para reagir com $\text{HO}^\bullet$ em água pura (k_{OH} do TBOEP = $1,03 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), seguido por TNBP, TCEP e TCIPP (k_{OH} do TNBP = $6,40 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; k_{OH} do TCEP = $5,60 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e o k_{OH} do TCIPP = $1,98 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (WATTS; LINDEN, 2009). É interessante o fato de que a taxa de degradação durante a ozonização segue a mesma tendência da k_{OH} , que é TBOEP > TNBP > TCEP $\cong$ TCIPP. Esta tendência confirma a importante contribuição do mecanismo indireto durante a ozonização de retardantes de chama, especificamente para os compostos clorados, uma vez que estes compostos provaram ser resistentes a ozonização direta. Mas mesmo tendo essa contribuição indireta, o esgotamento total dos retardantes de chama clorados durante o processo de ozonização foi muito baixa. Neste estudo, o tratamento era em efluente secundário real, por conseguinte, a concorrência de matéria orgânica, tanto para o ozônio quanto para o $\text{HO}^\bullet$, juntamente com a presença em concentrações relativamente elevadas de alguns compostos inorgânicos que agem como sequestrantes de $\text{HO}^\bullet$ contribuiu negativamente para a remoção dos retardantes de chama organofosforados.

3.3.3.2. UV/H₂O₂

Antes de realizar as experiências de UV/H₂O₂, um ensaio em branco foi realizado a fim de avaliar a contribuição da fotólise UV-C sobre a remoção dos retardantes de chama. A fotólise dos seis compostos foi realizada na mesma configuração experimental do experimento de UV/H₂O₂.

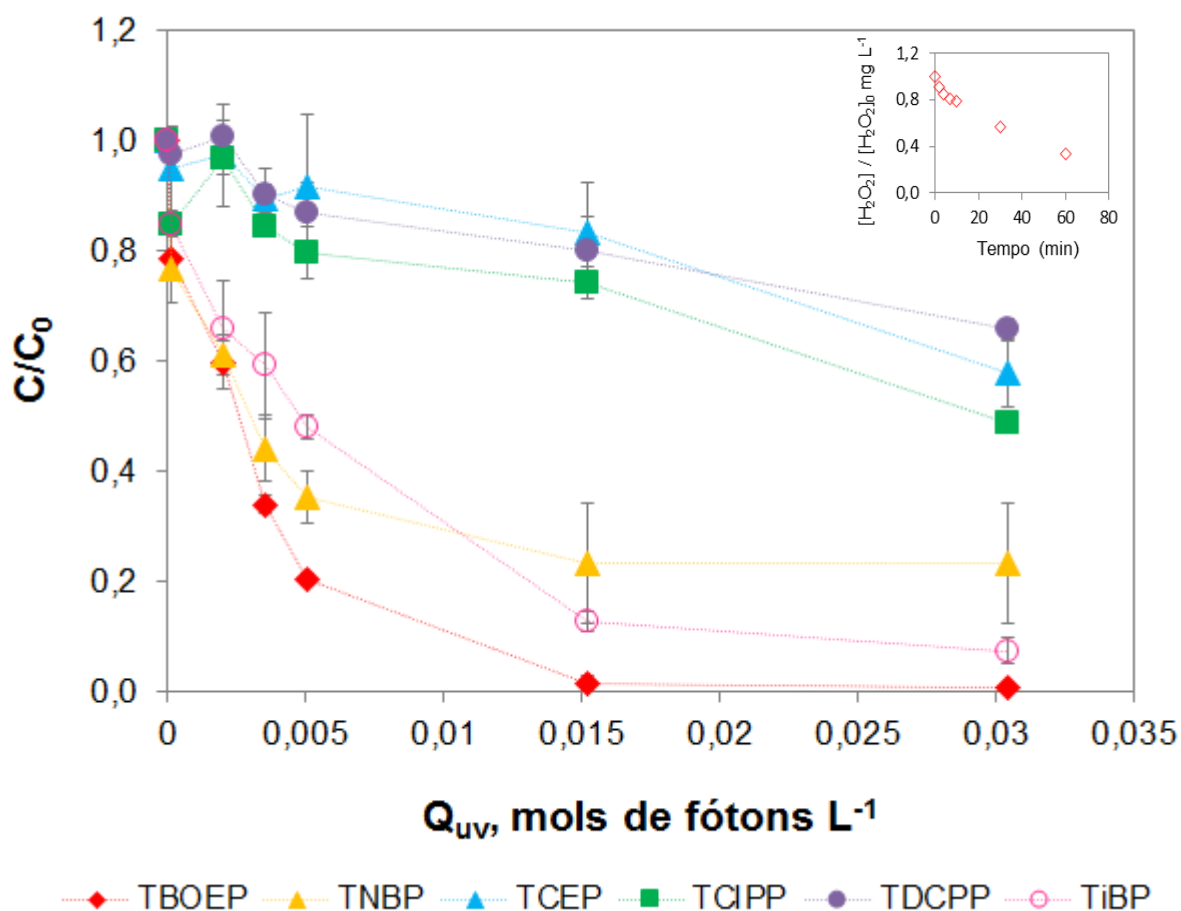
A Figura 13 mostra os resultados de degradação dos diferentes retardantes de chama em função da energia acumulada. A energia total acumulada é calculada através do fluxo de fótons incidente (kJ s^{-1}), do tempo de coleta das amostras e do volume da solução tratada. Após 60 minutos de irradiação, nenhuma degradação substancial dos retardantes de chama clorados e do TBOEP foi observada na amostra de efluente secundário. Apenas TNBP e TiBP tiveram uma fotodegradação direta de cerca de 22%, no final do tempo de degradação.

Figura 13. Remoção de retardantes de chama no processo UV.



A remoção dos retardantes de chama no efluente secundário por UV/H₂O₂ é apresentado na Figura 14. As curvas de remoção segue a mesma tendência da ozonização, sendo os clorados menos reativos. No entanto, o TDCPP que apresentou-se menos reativo com a ozonização, foi degradado lentamente ao longo do tempo de reação, quando submetido a tratamento com UV/H₂O₂. Entretanto, é evidente que, mesmo durante um POA onde uma elevada quantidade de HO• é produzido, tal como no caso do processo de UV/H₂O₂, a presença de Cl na cadeia alquilo (TCIPP, TCEP, e TDCPP) reduz significativamente a reatividade de HO• para os ésteres de alquil-fosfato. O composto TDCPP, com o mais alto grau de halogenação da cadeia alquilo, teve a velocidade de reação mais baixa.

A Figura 14 ilustra também o consumo de H₂O₂ ao longo do tempo de reação. Durante os primeiros 30 minutos de reação, menos de 50% da concentração inicial de H₂O₂, o que corresponde a 8,8 mg L⁻¹, foi consumido durante a formação de HO•. Mesmo no final do tempo de reação (60 minutos) o H₂O₂ consumido foi cerca de 70% da concentração inicial. Uma vez que a remoção dos compostos é dependente da presença de HO• no meio reacional, a inibição do consumo de H₂O₂ devido à absorção de radiação UV por matéria orgânica, como substâncias húmicas, contribui para as baixas taxas de remoção dos compostos recalcitrantes em efluentes de estação de tratamento de esgoto.

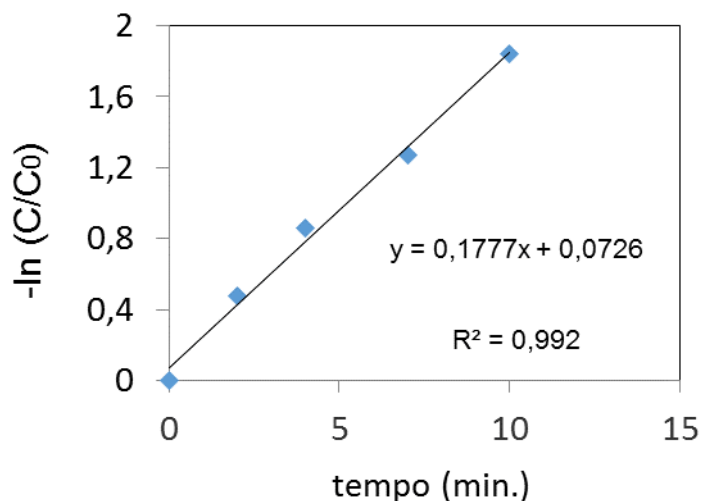
Figura 14. Remoção de retardantes de chama no processo UV/H₂O₂.

A comparação entre as doses de oxidante consumido após 60 minutos de tratamento, ilustra o desempenho de ambos os processos de remoção dos compostos. O consumo de H₂O₂ foi de 0,4 mmolL⁻¹ e 50% de remoção geral foi obtido, enquanto que na ozonização a DOT era 2,5 mmolL⁻¹, mas apenas 38% dos compostos iniciais presentes no efluente de águas residuais foram degradados. Assim, a dose de peróxido de hidrogênio foi cerca de seis vezes inferior quando comparada com a dose de ozônio necessária transferida.

Para melhor avaliar a eficiência de ambos os processos, foi utilizado um modelo cinético de pseudo-primeira ordem (k). A constante cinética dá uma idéia de quão rápido é a remoção do composto alvo nas condições experimentais utilizadas. Os valores de k foram obtidos a partir da regressão linear da curva do gráfico de $-\ln(C/C_0)$ vs tempo de reação (t/min). A Figura 15 demonstra o gráfico obtido para o

cálculo do valor de k do composto TBOEP para o experimento de ozônio. O mesmo foi realizado para os demais compostos.

Figura 15. Cálculo da constante cinética (k) para o composto TBOEP no tratamento por ozonização.



A Tabela 4 mostra os valores de k para todos os compostos detectados durante a ozonização e tratamento UV/H₂O₂. Os compostos clorados (TCEP, TDCPP e TCIPP) foram os menos reativos nos dois processos, e entre eles, o TCEP teve a menor taxa de remoção. Os valores de k dos compostos clorados são, em média, dez vezes mais baixos do que os alquila. No que diz respeito à comparação dos dois processos, as constantes foram bastante semelhantes para os dois métodos.

Tabela 4. Valor de k dos experimentos de O₃ e UV/H₂O₂ (min⁻¹).

	k O ₃	r^2	k UV/H ₂ O ₂	r^2
TCEP	0,004	0,986	0,008	0,953
TDCPP	0,007	0,998	0,014	0,999
TCIPP	0,015	0,998	0,012	0,991
TiBP	0,087	0,980	0,074	0,997
TNBP	0,164	0,995	0,104	0,993
TBOEP	0,177	0,992	0,163	0,994

4. Capítulo 2

Degradação de retardantes de chama: identificação de compostos intermediários

4.1. Identificação de intermediários formados em processos de degradações

Nos últimos anos, pesquisas mostraram a presença de diversos poluentes orgânicos emergentes no meio ambiente, tais como os retardantes de chama. Por conseguinte, estudos buscam tecnologias, que podem reduzir a presença desses produtos no meio.

Neste sentido, os processos oxidativos avançados (POAs) representam uma boa alternativa, pois são capazes de degradar uma variedade de compostos. No entanto, esses processos nem sempre levam a mineralização completa dos poluentes, de forma que é importante determinar os subprodutos formados durante a oxidação, pois os produtos de degradação podem ser tão ou mais tóxicos do que a molécula precursora.

Neste estudo, buscou-se identificar os intermediários formados na degradação, por O_3 e UV/ H_2O_2 , dos compostos TNBP e TBOEP, utilizando cromatografia líquida acoplada ao detector de massas com ionização por eletrospray. A escolha dos compostos TNBP e TBOEP foi devido à alta taxa de remoção dos mesmos nos experimentos de degradação utilizando efluente secundário de estação de tratamento de esgoto, apresentados no capítulo 1. Apesar do composto TiBP também apresentar alta taxa de degradação, não foi possível realizar os experimentos com o mesmo, pois não se encontrou padrão puro do composto. Vale ressaltar que a literatura apresenta poucos estudos relativos a identificação dos intermediários formados nesses processos.

4.2. Metodologia

4.2.1. Reagentes

- Padrão de Fosfato de tributila (TNBP) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Alemanha).
- Tris (2-butoxietil) fosfato (TBOEP) foi adquirido como padrão líquido puro a partir da Dr. Ehrenstorfer (Augsburg, Alemanha).
- O padrão sólido de Trifenil fosfato-D15 (TPhP-D15) foi adquirido da Sigma-Aldrich (Alemanha).

- Soluções de peróxido de hidrogênio (30% m/v) e de sulfito de hidrogênio de sódio foram adquiridas a partir da Panreac.

4.2.2. Experimentos de degradação

4.2.2.1. Ozonização (O₃)

Os experimentos de ozonização foram realizados no mesmo sistema descrito anteriormente. Utilizou-se 2 L de água ultrapura, 25 mg L⁻¹ dos compostos padrões de TNBP e TBOEP e a temperatura foi mantida em 20°C. O tempo de reação foi de 30 minutos, sendo que alíquotas foram coletadas em 0, 1, 2, 4, 7, 10, 15 e 30 minutos. O fluxo de gás foi injetado por meio de difusores, a uma taxa de fluxo de 60 L⁻¹ h e uma concentração de ozônio de 25gO₃Nm⁻³ para o TNBP e 10gO₃Nm⁻³ para o TBOEP (A diferença nos valores de concentração de ozônio para os dois compostos analisados foi necessária para verificar melhor a formação dos intermediários formados na degradação dos mesmos). O consumo de ozônio foi calculado como ozônio acumulado transferido para a amostra de água por unidade de volume da amostra.

4.2.2.2. UV/H₂O₂

Os experimentos de UV e UV/H₂O₂ foram realizados no mesmo sistema descrito anteriormente, porém apenas com uma lâmpada UV de vapor de Hg (Figura 16). Foi utilizado 2 L de água ultrapura, 25 mg L⁻¹ dos compostos padrões de TNBP e TBOEP e a temperatura foi mantida em 25°C. O tempo de reação nos experimentos foi de 30 minutos, sendo que alíquotas foram coletadas em 0, 1, 2, 4, 7, 10, 15 e 30 minutos. Para as experiências de UV/H₂O₂ uma única dose de peróxido de hidrogênio foi adicionada antes de iniciar a irradiação a uma concentração inicial de 15 mg L⁻¹. No final do experimento foi adicionado NaHSO₃ a fim de parar a reação. O sistema inclui uma lâmpada UV de Hg (Philips, 8W), de baixa pressão, que emite em 254 nm, localizada no interior de um tubo de quartzo imerso no fotoreator. A concentração de H₂O₂ foi determinada utilizando o procedimento de metavanadato de potássio a 450 nm (NOGUEIRA et al., 2005).

Figura 16. Sistema utilizado nos experimentos de UV e UV/H₂O₂ com uma lâmpada UV de vapor de Hg (Philips, 8W).



4.2.3. Medidas analíticas

4.2.3.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é uma técnica utilizada para separação e quantificação de diversos compostos, podendo também ser usada para identificação, quando acoplada a um detector qualitativo (COLLINS et al., 2006; HARRIS, 2013; SKOOG et al., 2009).

Assim como a cromatografia gasosa, é utilizada em diversas áreas, como nas indústrias químicas e farmacêuticas, em análise de alimentos, na medicina, na pesquisa e em outras (COLLINS et al., 2006).

O equipamento de CLAE consiste basicamente de um reservatório da fase móvel, sistema de bombeamento, sistema de injeção da amostra, coluna cromatográfica, detector e um sistema de aquisição de dados (SKOOG et al., 2009).

A análise se dá pela introdução da amostra por meio de uma válvula de injeção, sendo arrastada pela fase móvel através da coluna. Na coluna, a velocidade de eluição dos componentes é inversamente proporcional a interação destes com o material de recheio. A fase móvel, contendo os componentes da amostra, ao sair da

coluna chega ao detector, que gera um sinal proporcional à concentração do soluto, que é enviado para um sistema de registro e tratamento de dados, produzindo um cromatograma (COLLINS et al., 2006).

Uma das vantagens da CLAE é que essa técnica requer somente que a amostra seja solúvel na fase móvel, assim é um método ideal para separação de uma grande variedade de compostos. Porém, não possui detectibilidade tão baixa e não é tão rápida quanto a Cromatografia Gasosa (SKOOG et al., 2009).

Apesar de ser uma ótima técnica de separação, a CLAE precisa de uma técnica confirmatória quando a análise é qualitativa. Dentre as várias opções existentes, a espectrometria de massas é a técnica que melhor fornece as informações estruturais necessárias; o acoplamento entre estas duas técnicas dá origem a uma ferramenta analítica versátil e de grande potencial na análise qualitativa e quantitativa: a CL/MS (Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas) (COLLINS et al., 2006).

4.2.3.2. Espectrometria de Massas/ ESI/ TOF

A Espectrometria de Massa é amplamente utilizada como detector em cromatografia, pois permite a obtenção de informações tanto qualitativas quanto quantitativas. É uma técnica usada para o estudo das massas de átomos, moléculas ou fragmento de moléculas. Para obter um espectro de massa, as moléculas no estado gasoso, ou as espécies dessorvidas a partir de fases condensadas são ionizadas. Os íons obtidos são acelerados por um campo elétrico e separados de acordo com a razão entre suas massas e suas cargas elétricas, m/z (HARRIS, 2013).

O espectrômetro de massa é composto basicamente das seguintes partes: sistema de introdução de amostras, fonte de ionização, analisador de massas e detector (SKOOG et al., 2009).

A Fonte de Ionização converte os analitos em íons em fase gasosa, sendo que a ionização pode ocorrer no modo positivo ou no modo negativo. A fonte de ionização mais utilizada para o acoplamento cromatográfica líquida e espectrometria de massa é a de Electrospray (ESI), onde, analitos em solução (em geral, o efluente da coluna cromatográfica é diretamente conectado à fonte) são ionizados quando

atravessam um capilar metálico, onde uma voltagem é aplicada (DINIZ, 2011; HARRIS, 2013).

Após serem gerados na fonte de ionização, os íons são transferidos para uma região do equipamento conhecida como analisador de massas. O Analisador é responsável por separar os íons de acordo com sua m/z . Os analisadores são basicamente separados de acordo com a resolução que podem atingir na medida de massas. Quando se desejam espectros com alta exatidão e resolução, são utilizados analisadores do tipo Tempo de Voo (TOF - Time of Flight) (DINIZ, 2011; HARRIS, 2013).

Os analisadores tempo de voo baseiam-se no princípio de que íons com mesma carga têm energias cinéticas iguais e a velocidade de cada íon será inversamente proporcional à raiz quadrada da sua massa. Logo, se dois íons com mesma carga, mas com massas diferentes, forem acelerados através de um campo elétrico com potencial constante, suas velocidades serão dependentes de suas massas e eles atingirão o detector com “tempos de voo” diferentes (DINIZ, 2011; HARRIS, 2013).

Os detectores têm a função de detectar e amplificar o sinal da corrente de íons que vem do analisador e transferir o sinal para o sistema de processamento de dados. O sistema de detecção mais comumente encontrado em sistemas de MS é a multiplicadora de elétrons. O qual funciona pela emissão de elétrons secundários produzidos por dinodos quando os íons provenientes dos analisadores chocam-se a eles. Potenciais mais altos nos dinodos de conversão são utilizados para acelerar íons de massas altas e assim melhorar a sensibilidade. Para analisadores do tipo TOF, geralmente são usados detectores digitais do tipo Placas Multicanal (MCP). MCPs são placas contendo milhares de pequenos canais com efeito amplificador semelhante a de Multiplicadora de Elétrons (DINIZ, 2011; HARRIS, 2013).

4.2.3.3. Análise

Cromatografia Líquida de Alta Eficiência foi utilizada para detectar os produtos de degradação dos retardantes de chama. O sistema de CLAE foi conectado ao espectrômetro de massas (CL/MS) operando com ionização por electrospray (ESI) em modo positivo, com analisador do tipo Tempo de Voo (TOF-Time of Flight).

Foi adicionado TPhP-D15 nas amostras dos experimentos de degradação, para observar a recuperação do mesmo, a fim de avaliar a eficiência do método.

A separação cromatográfica do composto alvo foi realizada em um sistema Waters Acquity equipado com uma coluna Agilent Eclipse XDB-C18 (150 mm x 2,1 milímetros, tamanho de partícula 5 μ m). A coluna foi mantida em 30°C e 50 μ L de amostra foi injetada a uma taxa de fluxo de 0,3 mL min. 5 mM de acetato de amônio em metanol (A) e água Milli-Q (B) foram utilizadas como fase móvel. O programa de eluição gradiente foi o seguinte: 0-1 min, 50% de A; 1-16 min, 100% de A; 16-20 min, 100% de A.

4.3. Resultados e discussões

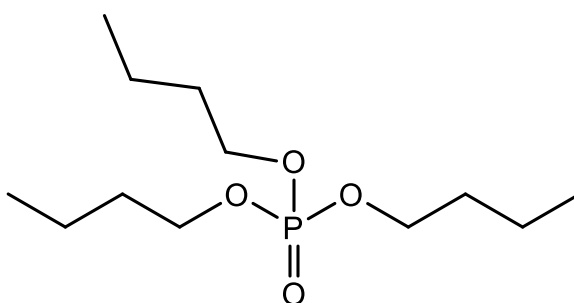
4.3.1. Identificação de intermediários

4.3.1.1. Identificação de intermediários formados em processos de degradação do composto fosfato de tributila (TNBP)

Como citado anteriormente, o fosfato de tributila é um retardante de chama usado como solvente para ésteres de celulose e gomas naturais. É utilizado também como agente anti-espumante para perfuração de poço de petróleo e plastificante na fabricação de plásticos e resinas de vinilo.

A Figura 17 apresenta a fórmula estrutural desse composto, cuja massa e a fórmula é 266,32 e $C_{12}H_{27}O_4P$, respectivamente.

Figura 17. Fórmula estrutural do fosfato de tributila (TNBP).

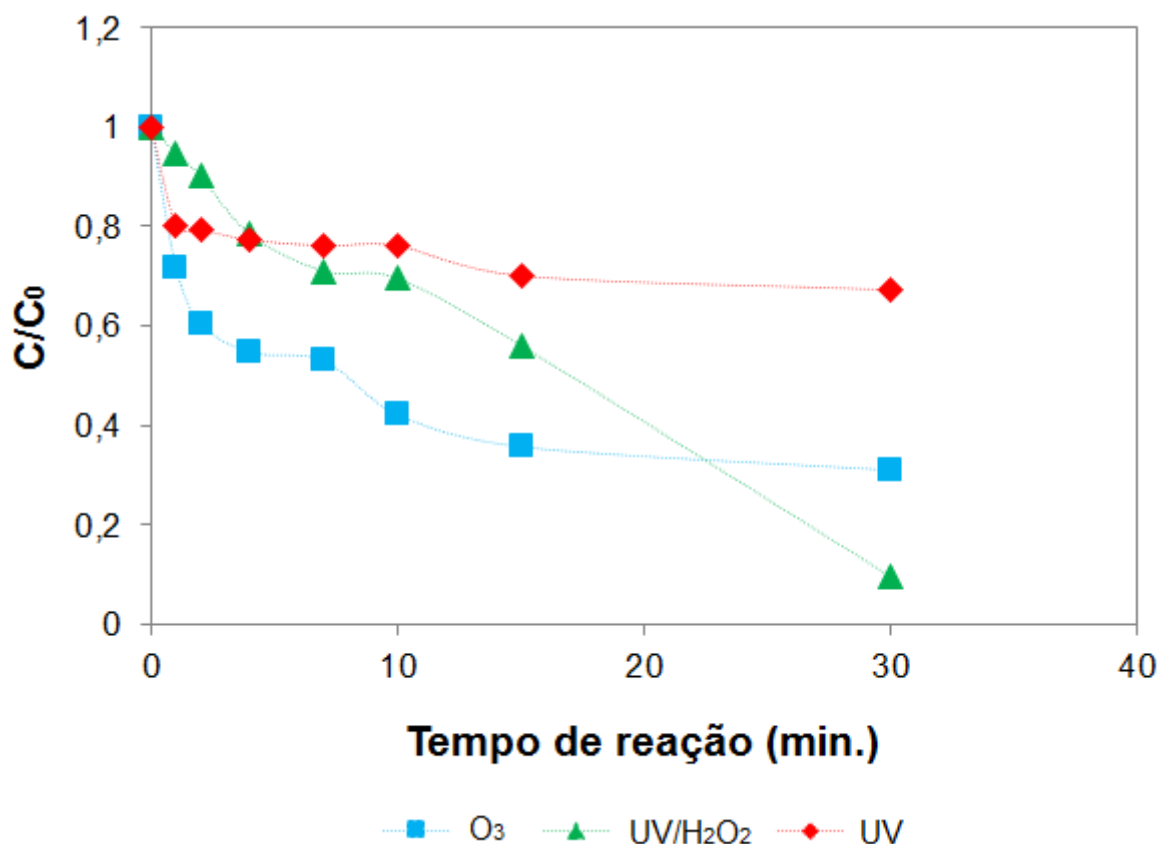


Apesar da ampla utilização e dos benefícios em termo de diminuir o número de mortes e lesões relacionadas com os incêndios, esse composto mostrou-se cancerígeno em teste com animais, além de apresentar efeitos negativos para a saúde humana (SJOGREN et al., 2010). Pelos efeitos causados pelo TNBP, investigar os compostos intermediários formados na degradação desse produto é de extrema importância, pois os mesmos podem ser tão ou mais tóxicos do que o próprio composto.

Neste contexto, realizou-se experimentos de degradação por O_3 e UV/ H_2O_2 , com o objetivo de apurar os intermediários formados na degradação do composto TNBP. Para quantificação das taxas de degradação e identificação dos intermediários formados, alíquotas dos experimentos, nos tempos 0, 1, 2, 4, 7, 10, 15 e 30 minutos foram coletadas e injetadas em um cromatógrafo a líquido acoplado ao detector de massas com ionização electrospray e analisador do tipo tempo de voo (TOF).

Em seguida, serão apresentados os cromatogramas obtidos em diferentes processos de degradação nos tempos 0 e 30 minutos, entretando, foram analisados os cromatogramas gerados em todos os demais tempos coletados durante o processo de degradação (1, 2, 4, 7, 10, e 15 minutos), podendo assim, verificar a evolução de cada intermediário formado.

A Figura 18 apresenta as taxas de degradação em relação ao tempo para o composto TNBP durante reações de O_3 , UV e UV/ H_2O_2 .

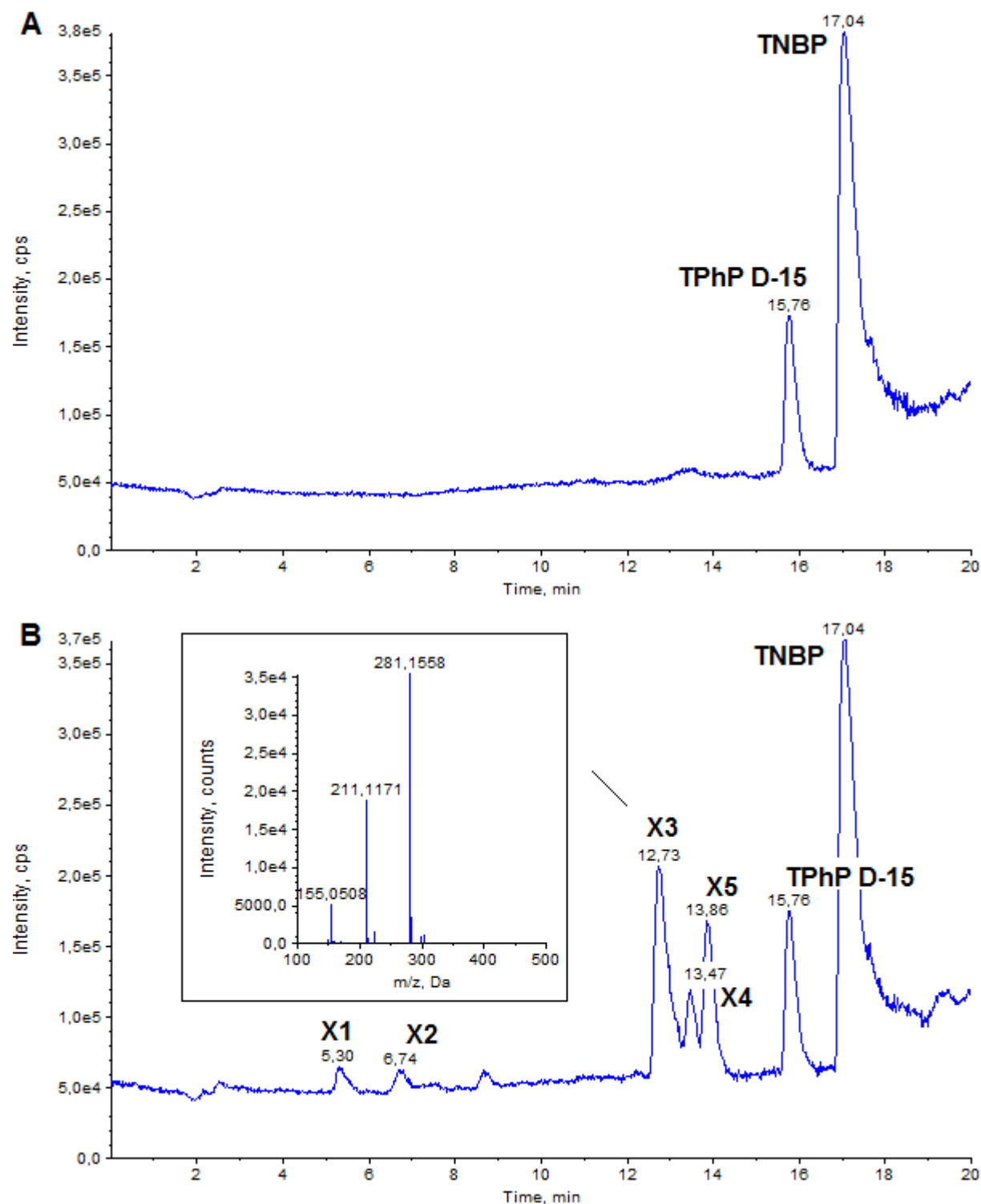
Figura 18. Remoção de TNBP nos processos O₃, UV/H₂O₂ e UV.

Pode-se observar na Figura 18, que o processo de ozonização apresentou taxa de degradação significativa, de 70%. Antes de realizar as experiências de UV/H₂O₂, um ensaio em branco foi realizado a fim de avaliar a contribuição da fotólise UV sobre a remoção do retardante de chama, sendo que a radiação UV foi realizada na mesma configuração experimental que o experimento de UV/H₂O₂. Observou-se que a fotólise direta do composto TNBP apresentou baixa taxa de degradação. No entanto, o processo UV/H₂O₂ apresentou taxa de degradação significativa, de 90%.

4.3.1.1.1. Degradação por ozonização

A Figura 19 apresenta os cromatogramas obtidos na degradação por ozonização do composto TNBP nos tempos 0 (A) e 30 minutos (B).

Figura 19. Cromatogramas do composto TNBP na degradação por ozonização nos tempos 0 (A) e 30 minutos (B) e espectro de massa do intermediário X3.



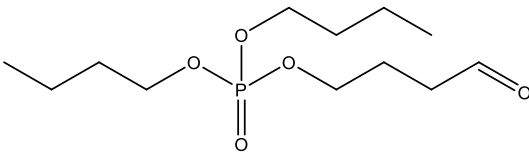
Pode-se observar na Figura 19 o pico relacionado ao composto padrão TNBP e o pico do padrão interno TPhP D-15, utilizado para verificar a eficiência do

método. Nota-se também que ao longo do tempo de degradação ocorreu a formação de picos relacionados aos intermediários gerados no processo.

A Figura 19 (B) também apresenta o espectro de massas de um composto formado denominado X3, sendo possível assim, identificar sua massa (m/z 281,1558), bem como, sua possível fórmula molecular ($C_{12}H_{26}O_5P$), com erro de 2,5609 mDa. O mesmo foi obtido para os demais intermediários (ver em apêndice).

A Tabela 5 apresenta as massas (experimentais e calculadas) do íon protonado, com o erro entre elas, e as fórmulas empíricas propostas dos intermediários formados na degradação por ozonização do composto TNBP. Através dos dados obtidos, de um conhecimento prévio da molécula padrão e do tratamento oxidativo, foi possível definir a fórmula estrutural do intermediário X3. Porém, não foi possível identificar as fórmulas estruturais dos compostos X1, X2, X4 e X5, apenas com os dados obtidos por CL/MS-TOF, provavelmente, esses compostos são subprodutos de polimerização.

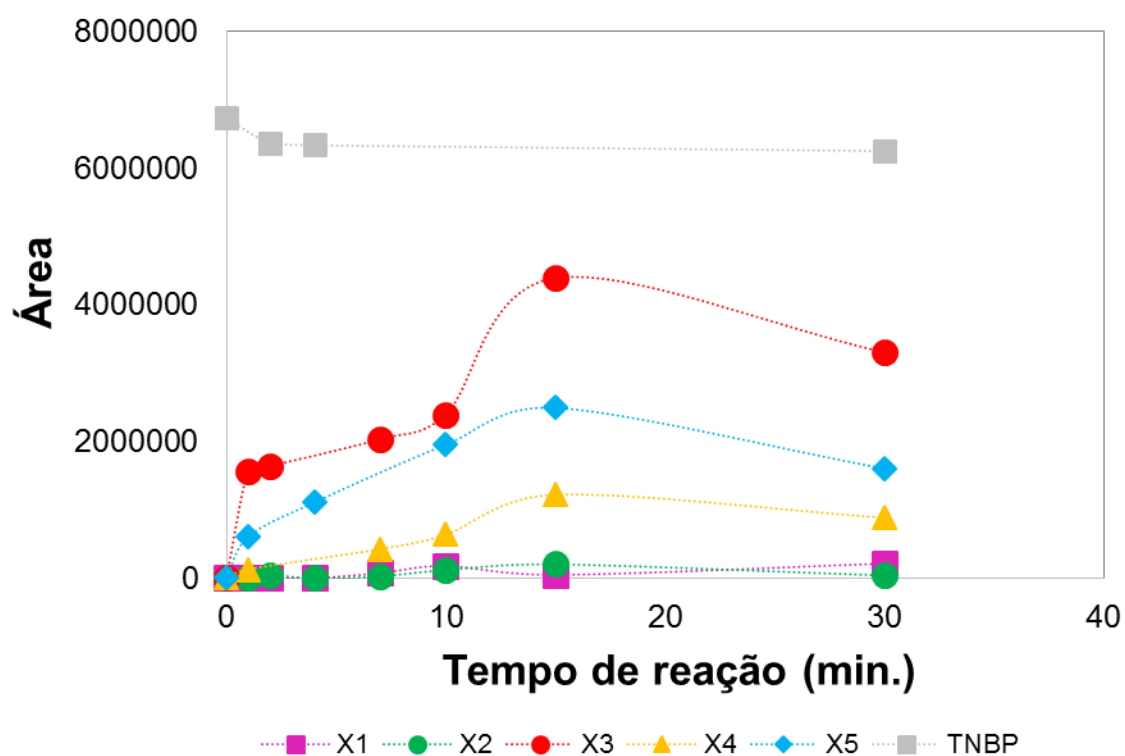
Tabela 5. Fórmulas e massas obtidas dos intermediários formados na degradação por ozonização do composto TNBP.

Comp.	Fórmula	Massa exp. (m/z)	Massa calc. (m/z)	mDa erro	ppm erro	Estrutura proposta
X1	C ₁₉ H ₁₉ O ₃	295,1332	295,1328	0,7288	2,4697	-
X2	C ₁₅ H ₁₅ O	211,1135	211,1117	1,8583	8,8025	-
X3	C ₁₂ H ₂₆ O ₅ P	281,1558	281,1512	2,5609	9,1086	
X4	C ₁₂ H ₂₇ O ₇	283,1741	283,1751	-1,4299	-5,0498	-
X5	C ₁₂ H ₂₅ O ₇	281,1578	281,1594	-1,7799	-6,3305	-

Obs: Não foi possível identificar as fórmulas estruturais dos compostos X1, X2, X4 e X5, apenas com os dados obtidos por CL/MS-TOF.

A Figura 20 apresenta um gráfico da evolução ao longo do tempo de degradação do composto TNBP e os principais produtos formados durante o processo de ozonização.

Figura 20. Evolução ao longo do tempo de degradação do composto TNBP e os principais produtos formados durante o processo de ozonização.



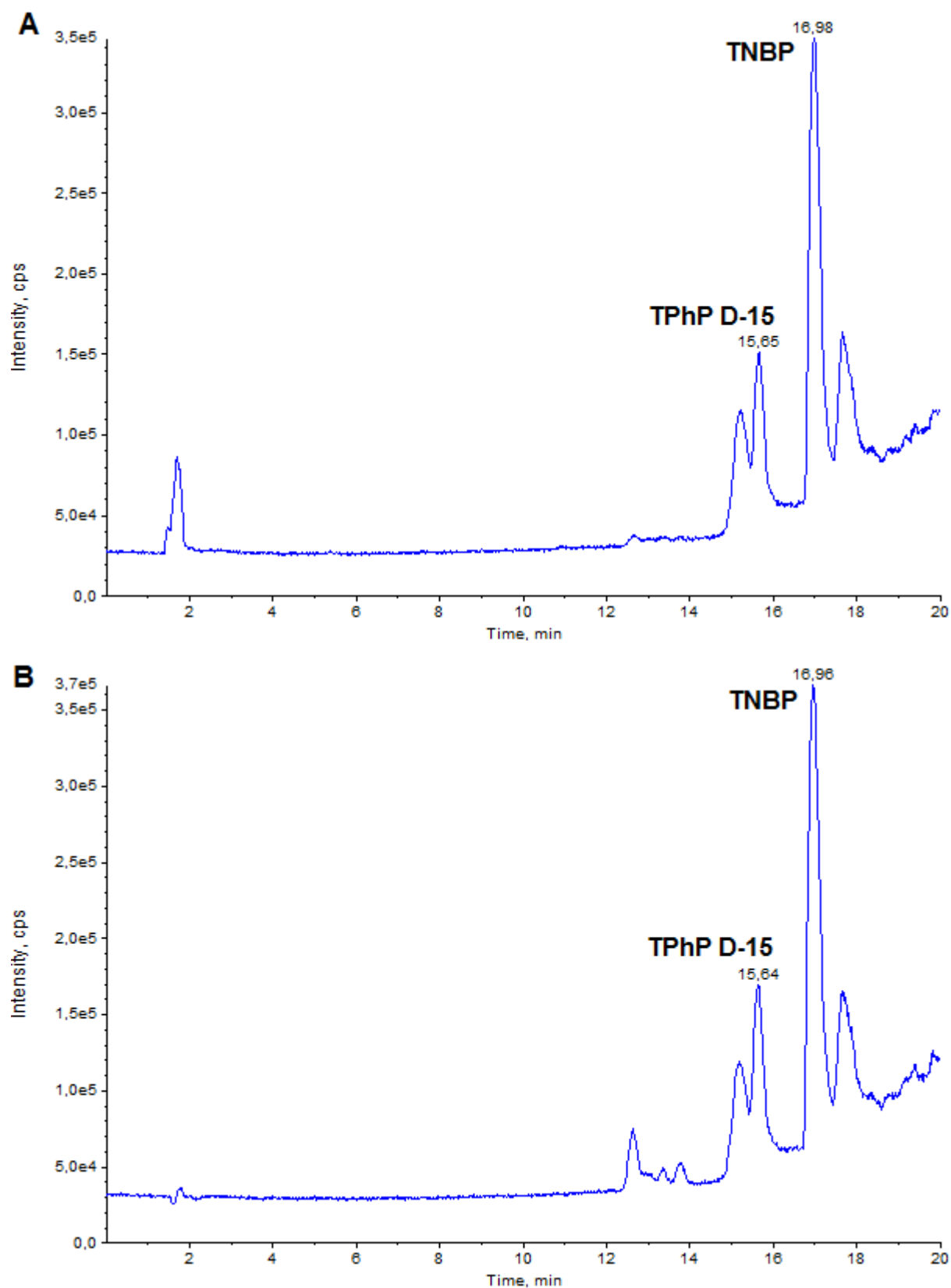
Através da Figura 20 nota-se que os compostos obtidos na degradação por ozonização do composto TNBP são gerados nos primeiros minutos do processo e permanecem durante todo o tempo analisado (30min). Sendo que as áreas dos compostos X2, X3, X4 e X5 aumentaram até 15 minutos do processo, e logo após, começaram a diminuir. A área do composto X1 diminuiu em 15 minutos e, em seguida, aumentou novamente.

4.3.1.1.2. Degradação por UV

Como citado anteriormente, antes de realizar as experiências de UV/H₂O₂, foi realizado um ensaio em branco a fim de avaliar a contribuição da irradiação UV-C sobre a remoção do retardante de chama, sendo que este experimento foi realizado na mesma configuração experimental que o experimento de UV/H₂O₂. Através dos resultados obtidos, observou-se que a fotólise direta do composto TNBP foi baixa, consequentemente houve a formação de apenas um composto intermediário.

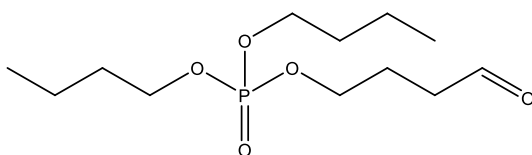
A Figura 21 apresenta os cromatogramas obtidos na degradação por UV do composto TNBP nos tempos 0 (A) e 30 minutos (B).

Figura 21. Cromatogramas do composto TNBP na degradação por UV nos tempos 0 (A) e 30 minutos (B).



Pode-se observar através dos gráficos (Figura 21) o pico relacionado ao composto padrão TNBP e o pico do padrão interno TPhP D-15. Devido a baixa taxa de degradação obtida com o método UV após 30 minutos de degradação, houve a formação de apenas um composto intermediário, no tempo de retenção 12,63, com massas (experimentais e calculadas) do íon protonado de 281,1469 e 281, 1453, respectivamente, sendo o erro entre elas de 1,5343 mDa e a possível fórmula empírica $C_{12}H_{26}O_5P$. O intermediário começou a ser formado com 10 minutos de tratamento e manteve-se presente até o tempo final da degradação (30 minutos). A Figura 22 apresenta a possível fórmula estrutural desse composto.

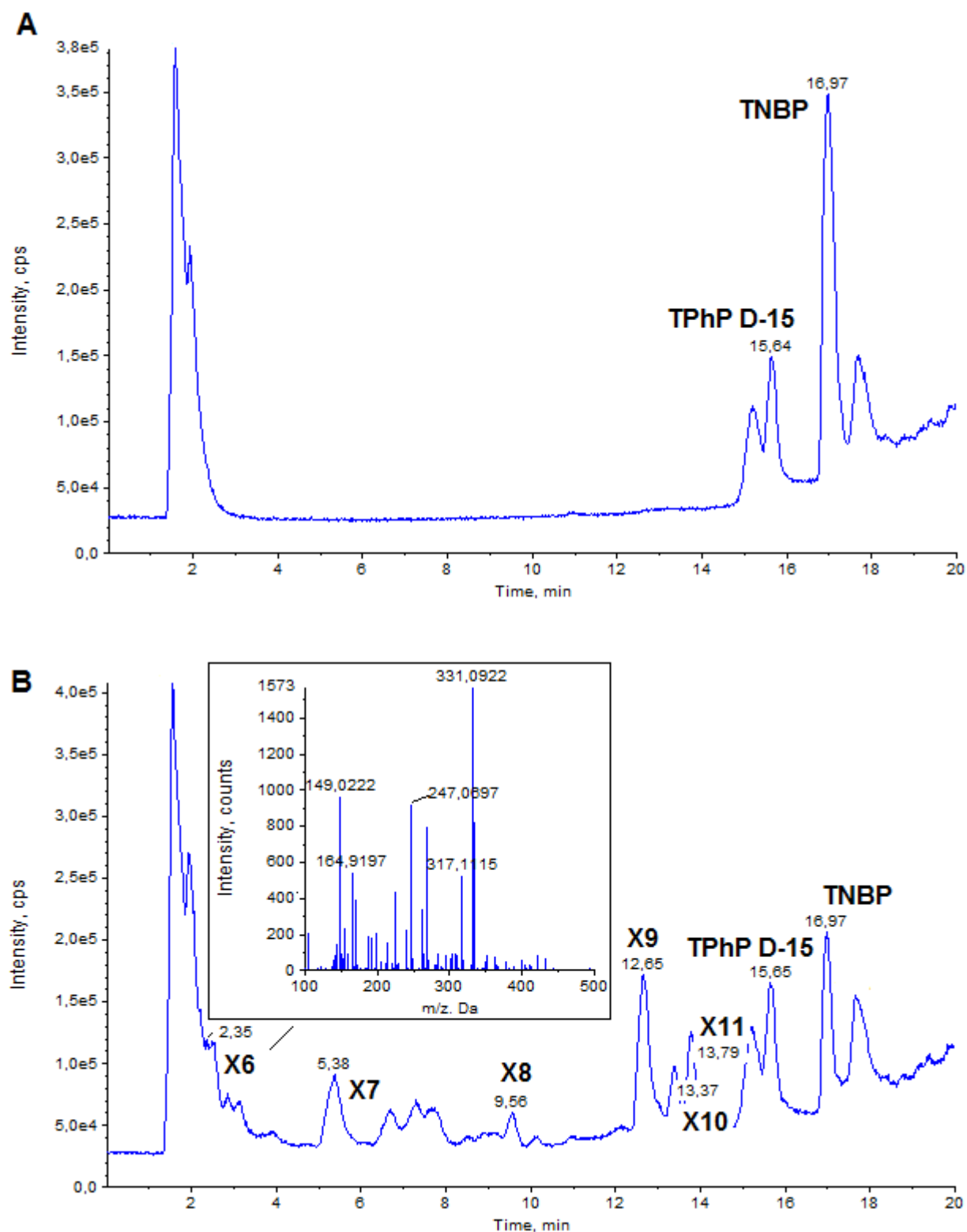
Figura 22. Possível fórmula estrutural do intermediário formado no tratamento UV do composto TNBP.



4.3.1.1.3. Degradação por UV/H₂O₂

A Figura 23 apresenta os cromatogramas obtidos na degradação por UV/H₂O₂ do composto TNBP nos tempos 0 (A) e 30 minutos (B).

Figura 23. Cromatogramas do composto TNBP na degradação por UV/H₂O₂ nos tempos 0 (A) e 30 minutos (B) e espectro de massa do intermediário X6.

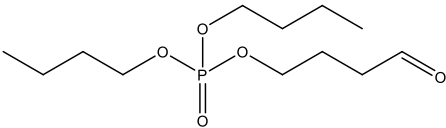
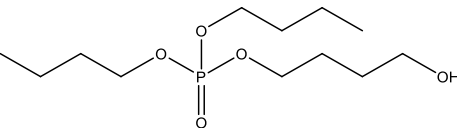
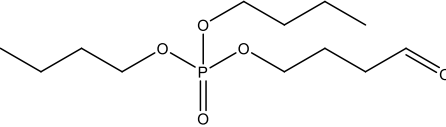


Pode-se observar através dos gráficos (Figura 23) o pico relacionado ao composto padrão TNBP e o pico do padrão interno TPhP D-15, e também os picos relacionados aos intermediários gerados no processo.

A Figura 23 (B) também apresenta o espectro de massa de um composto formado denominado X6. O mesmo foi obtido para os demais intermediários (ver em apêndice), sendo possível assim, identificar a massa do intermediário, bem como, sua possível fórmula molecular.

A Tabela 6 apresenta as massas (experimentais e calculadas) do íon protonado, com o erro entre elas, e as fórmulas empíricas propostas dos intermediários formados na degradação por UV/H₂O₂ do composto TNBP. Através dos dados obtidos, de um conhecimento prévio da molécula padrão e do tratamento oxidativo, foi possível definir as fórmulas estruturais dos compostos X9, X10 e X11. Entretanto, não foi possível identificar as fórmulas estruturais dos compostos X6, X7 e X8, apenas com os dados obtidos por CL/MS-TOF, provavelmente, esses compostos são subprodutos de polimerização.

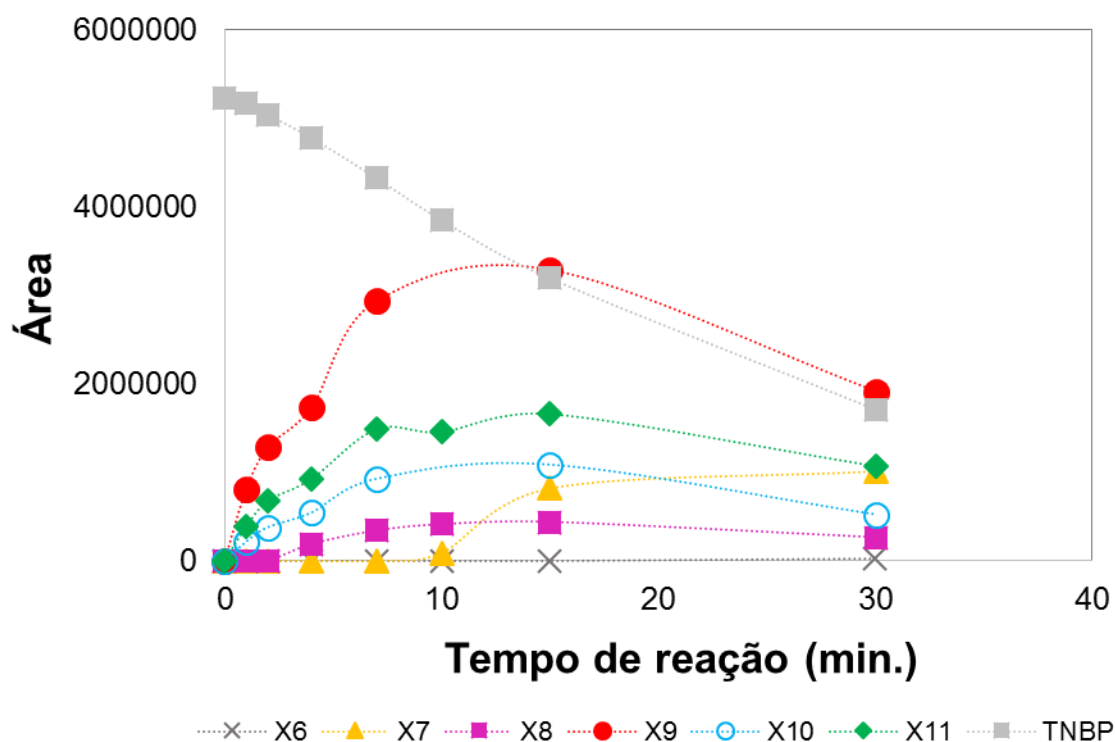
Tabela 6. Fórmulas e massas obtidas dos intermediários formados na degradação por UV/H₂O₂ do composto TNBP.

Comp.	Fórmula	Massa exp. (m/z)	Massa calc (m/z)	mDa erro	ppm erro	Estrutura proposta
X6	C ₁₄ H ₂₀ O ₇ P	331,0922	331,0941	-2,8181	-8,5115	-
	C ₂₁ H ₁₆ O ₂ P		331,0882	3,0552	9,2278	
X7	C ₂₁ H ₁₈ OP	317,1124	317,1089	1,9198	6,0540	-
X8	C ₂₂ H ₁₉ O ₅	363,1218	363,1227	-0,7003	-1,9287	-
	C ₁₅ H ₂₄ O ₈ P		363,1203	1,6671	4,5910	
X9	C ₁₂ H ₂₆ O ₅ P	281,1519	281,1512	1,1609	4,1292	
X10	C ₁₂ H ₂₈ O ₅ P	283,1654	283,1668	-0,8891	-3,1399	
X11	C ₁₂ H ₂₆ O ₅ P	281,1507	281,1512	-1,2390	-4,4071	

Obs: Não foi possível identificar as fórmulas estruturais dos compostos X6, X7 e X8, apenas com os dados obtidos por CL/MS-TOF.

A Figura 24 apresenta um gráfico da evolução ao longo do tempo de degradação do composto TNBP e os principais produtos formados durante o processo de UV/H₂O₂.

Figura 24. Evolução ao longo do tempo de degradação do composto TNBP e os principais produtos formados durante o processo UV/H₂O₂.



Através da Figura 24 pode-se observar uma queda na área do composto TNBP ao longo do processo de degradação. Nota-se também que os intermediários são formados nos primeiros minutos do processo e permanecem durante todo o tempo analisado (30min). Sendo que a área dos compostos X8, X9, X10 e X11 aumentaram até 15 minutos do processo, e logo após, começaram a diminuir. A área do composto X6 permaneceu constante e do X7 aumentou ao longo da degradação.

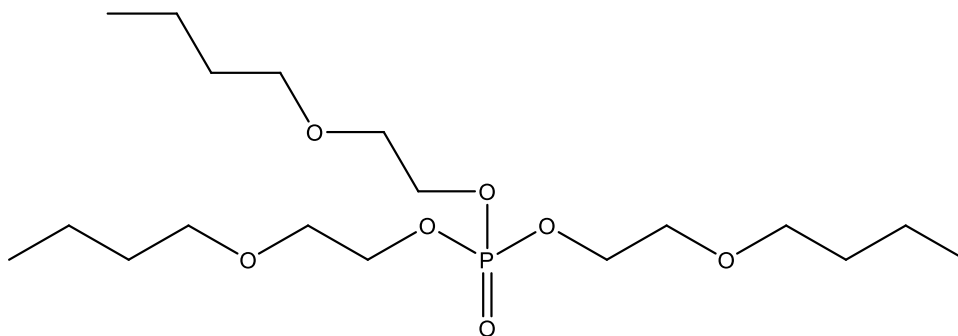
Comparando os processos de ozonização e UV/H₂O₂, observou-se que o TNBP apresentou intermediários semelhantes, como o X3, X9 e X11, notou-se também a formação desse intermediário no processo UV. No entanto, apesar das semelhanças, pode-se concluir que o TNBP, segue diferentes vias de reação, dependendo do tratamento aplicado, visto que, a maioria dos intermediários formados apresentaram massas e fórmulas moleculares diferentes.

4.3.1.2. Identificação de intermediários formados em processos de degradação do composto tris (2-butoxietil) fosfato (TBOEP)

Como relatado anteriormente, o tris (2-butoxietil) fosfato é um retardante de chama usado principalmente como agente anti-espuma, solvente em algumas resinas, modificador de viscosidade e também como um plastificante em borracha sintética, plásticos e vernizes (EHC, 2000).

A Figura 25 apresenta a fórmula estrutural desse composto, cuja a massa e a fórmula é 398,48 e $C_{18}H_{39}O_7P$, respectivamente.

Figura 25. Fórmula estrutural do tris (2-butoxietil) fosfato (TBOEP).



Apesar da larga utilização e das vantagens em termos de diminuir a quantidade de mortes e acidentes relacionadas com os incêndios, esse composto mostrou-se tóxico para organismos aquáticos (EHC, 2000). Pelos efeitos causados pelo TBOEP, verificar quais os intermediários gerados em processos de degradação desse produto é de extrema importância, pois os mesmos podem ser tão ou mais tóxicos do que o próprio composto.

Neste sentido, foram realizados experimentos de degradação por O_3 e UV/H_2O_2 , a fim de apurar os intermediários formados na degradação do composto TBOEP. Para quantificação das taxas de degradação e identificação dos intermediários formados, alíquotas dos experimentos, nos tempos 0, 1, 2, 4, 7, 10, 15 e 30 minutos foram coletadas e injetadas em um cromatógrafo a líquido acoplado ao detector de massas com ionização electrospray e analisador do tipo tempo de voo (TOF).

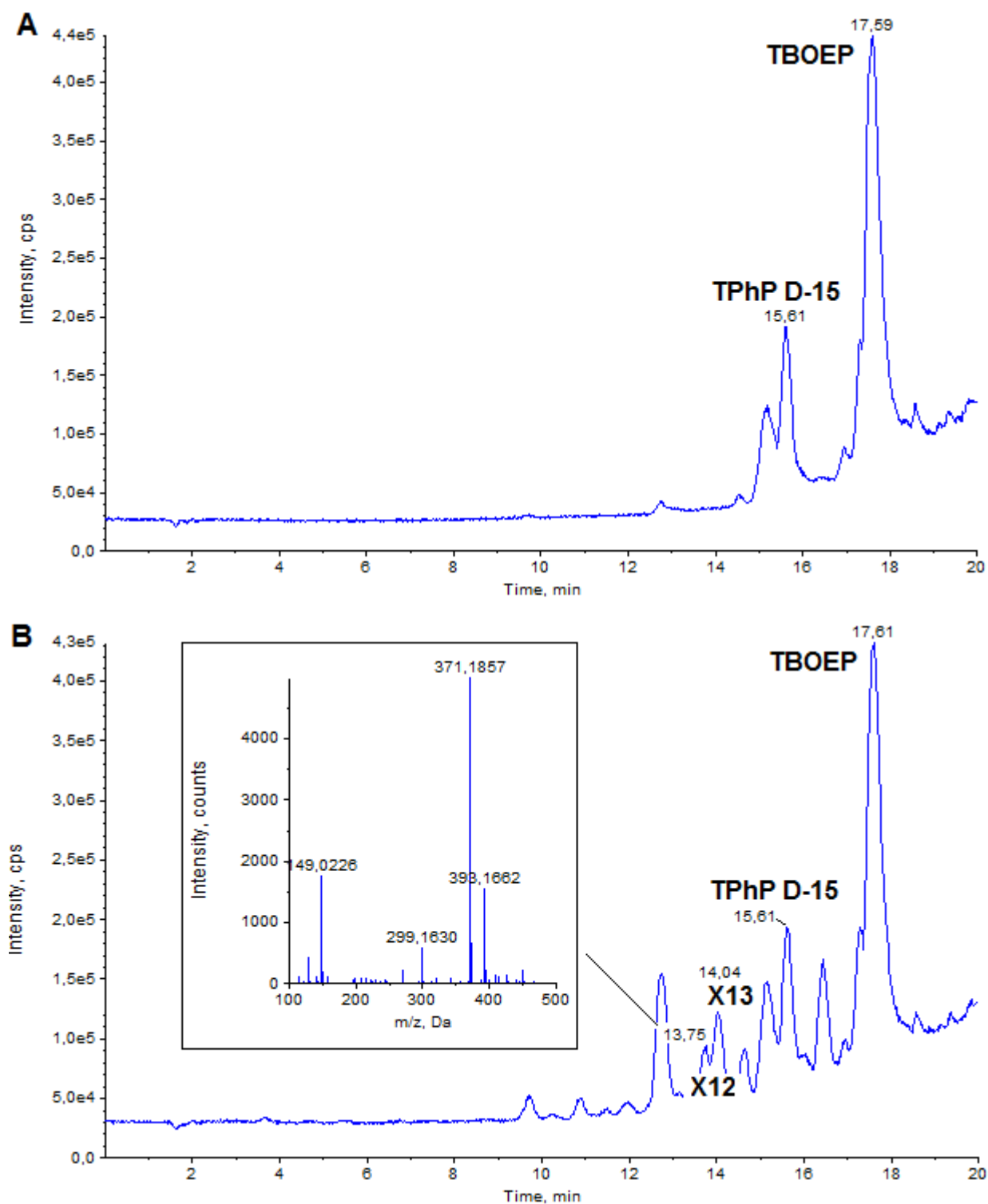
Em seguida, serão apresentados os cromatogramas obtidos em diferentes processos de degradação nos tempos 0 e 30 minutos, entretando, foram analisados os cromatogramas gerados em todos os demais tempos coletados durante o processo de degradação (1, 2, 4, 7, 10, e 15 minutos), podendo assim, verificar a evolução de cada intermediário formado.

Os resultados dos experimentos de degradação por O_3 , UV/ H_2O_2 e UV do composto TBOEP mostraram que o desempenho foi semelhante ao composto TNBP. Ou seja, o processo de ozonização apresentou taxa de degradação de 70%. A fotólise direta (UV) do composto TBOEP apresentou baixa taxa de degradação (20%). No entanto, o processo UV/ H_2O_2 apresentou taxa de degradação significativa.

4.3.1.2.1. Degradação por ozonização

A Figura 26 apresenta os cromatogramas obtidos na degradação por ozonização do composto TBOEP nos tempos 0 (A) e 30 minutos (B).

Figura 26. Cromatogramas do composto TBOEP na degradação por ozonização nos tempos 0 (A) e 30 minutos (B) e espectro de massa do intermediário X12.

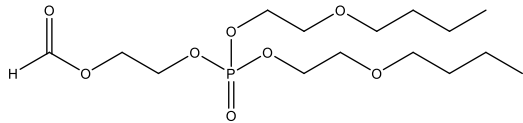
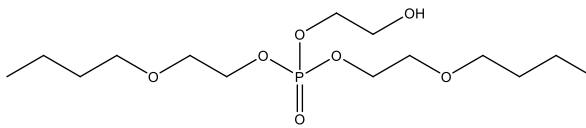


Como foi observado para o composto TNBP, o mesmo ocorreu para o TBOEP. Os gráficos (Figura 26) mostram o pico relacionado ao composto padrão TBOEP e o pico do padrão interno TPhP D-15. Nota-se também que ao longo do tempo de degradação ocorreu a formação de picos relacionados aos intermediários gerados no processo. O mesmo observou-se no experimento com UV/H₂O₂ (ver em apêndic).

A Figura 26 (B) também apresenta o espectro de massas de um composto formado denominado X12, sendo possível assim, identificar sua massa (m/z 371,1857), bem como, sua possível fórmula (C₁₅H₃₂O₈P), com erro de 2,3667 mDa. O mesmo foi obtido para os demais intermediários (ver em apêndice).

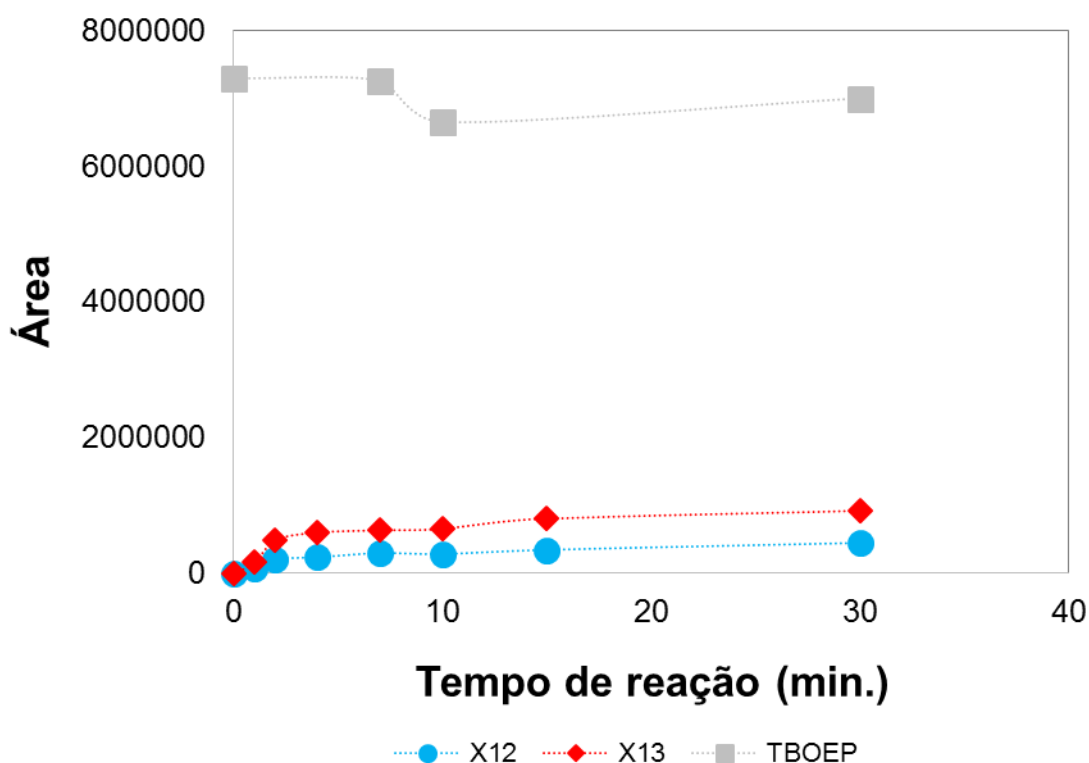
A Tabela 7 mostra as massas (experimentais e calculadas) do íon protonado, com o erro entre elas, e as fórmulas empíricas propostas dos intermediários formados na degradação por ozonização do composto TBOEP. Através dos dados obtidos, de um conhecimento prévio da molécula padrão e do tratamento oxidativo, definiu-se as fórmulas estruturais dos intermediários X12 e X13.

Tabela 7. Fórmulas e massas obtidas dos intermediários formados na degradação por ozonização do composto TBOEP.

Comp.	Fórmula	Massa exp. (m/z)	Massa calc. (m/z)	mDa erro	ppm erro	Estrutura proposta
X12	C ₁₅ H ₃₂ O ₈ P	371,1857	371,1829	2,3667	6,3762	
X13	C ₁₄ H ₃₂ O ₇ P	343,1910	343,1880	2,3814	6,9390	

A Figura 27 apresenta um gráfico da evolução ao longo do tempo de degradação do composto TBOEP e os principais produtos formados durante o processo de ozonização.

Figura 27. Evolução ao longo do tempo de degradação do composto TBOEP e os principais produtos formados durante o processo de ozonização.



Através da Figura 27 pode-se observar que os compostos obtidos na degradação por ozonização do composto TBOEP são formados nos primeiros minutos do processo e permanecem durante todo o tempo analisado (30min). Sendo que as áreas dos compostos aumentaram ao longo do processo.

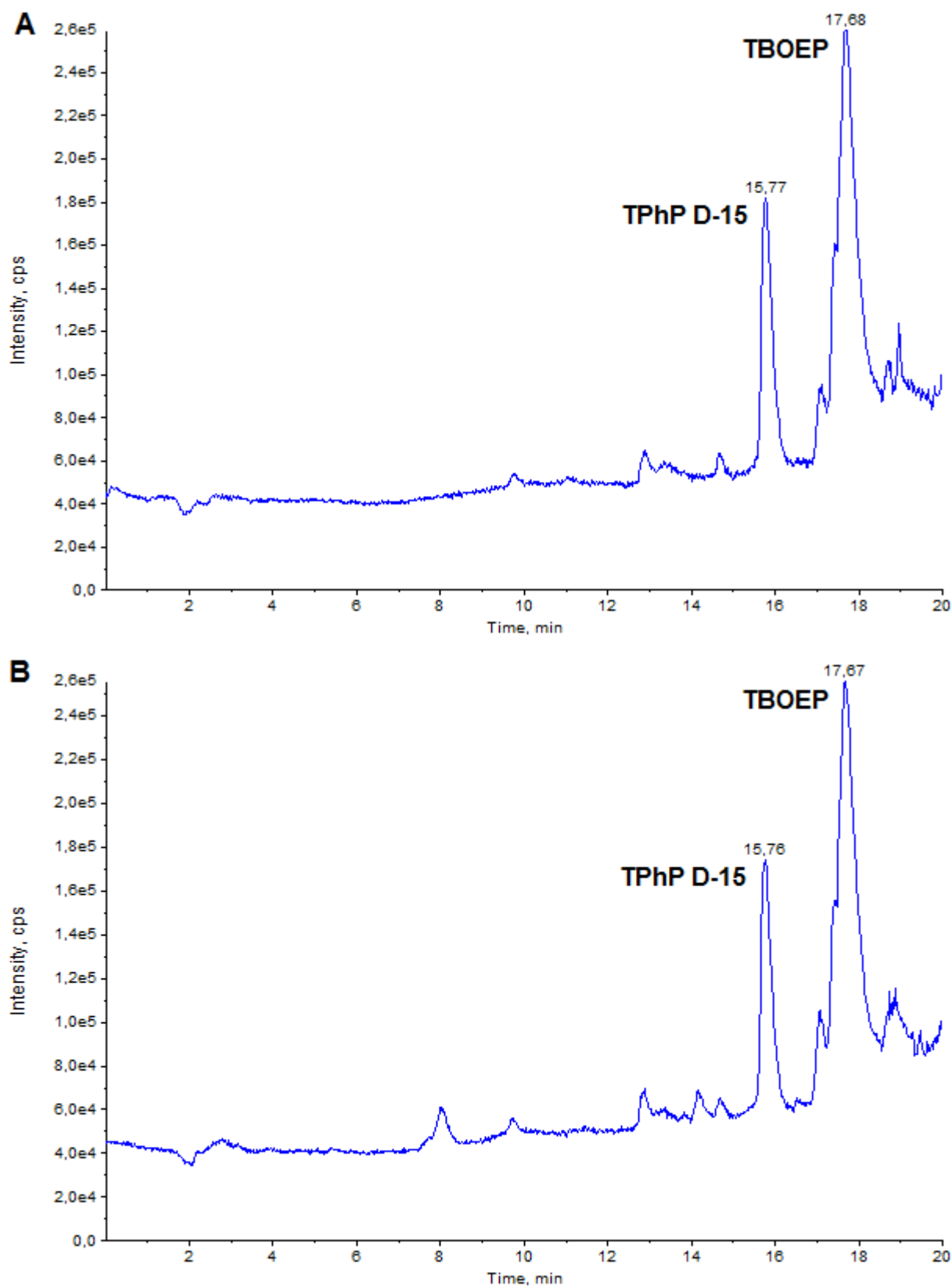
4.3.1.2.2. Degradação por UV

Da mesma forma que foi realizado para o composto TNBP, antes de realizar as experiências de UV/H₂O₂, foi realizado um ensaio em branco a fim de avaliar a contribuição da irradiação UV-C sobre a remoção do retardante de chama. Através dos resultados obtidos, observou-se que a fotólise direta do composto TBOEP

apresentou baixa taxa de degradação (20%), conseqüentemente houve a formação de apenas um composto intermediário.

A Figura 28 apresenta os cromatogramas obtidos no processo UV do composto TBOEP nos tempos 0 (A) e 30 minutos (B).

Figura 28. Cromatogramas do composto TBOEP no processo UV nos tempos 0 (A) e 30 minutos (B).

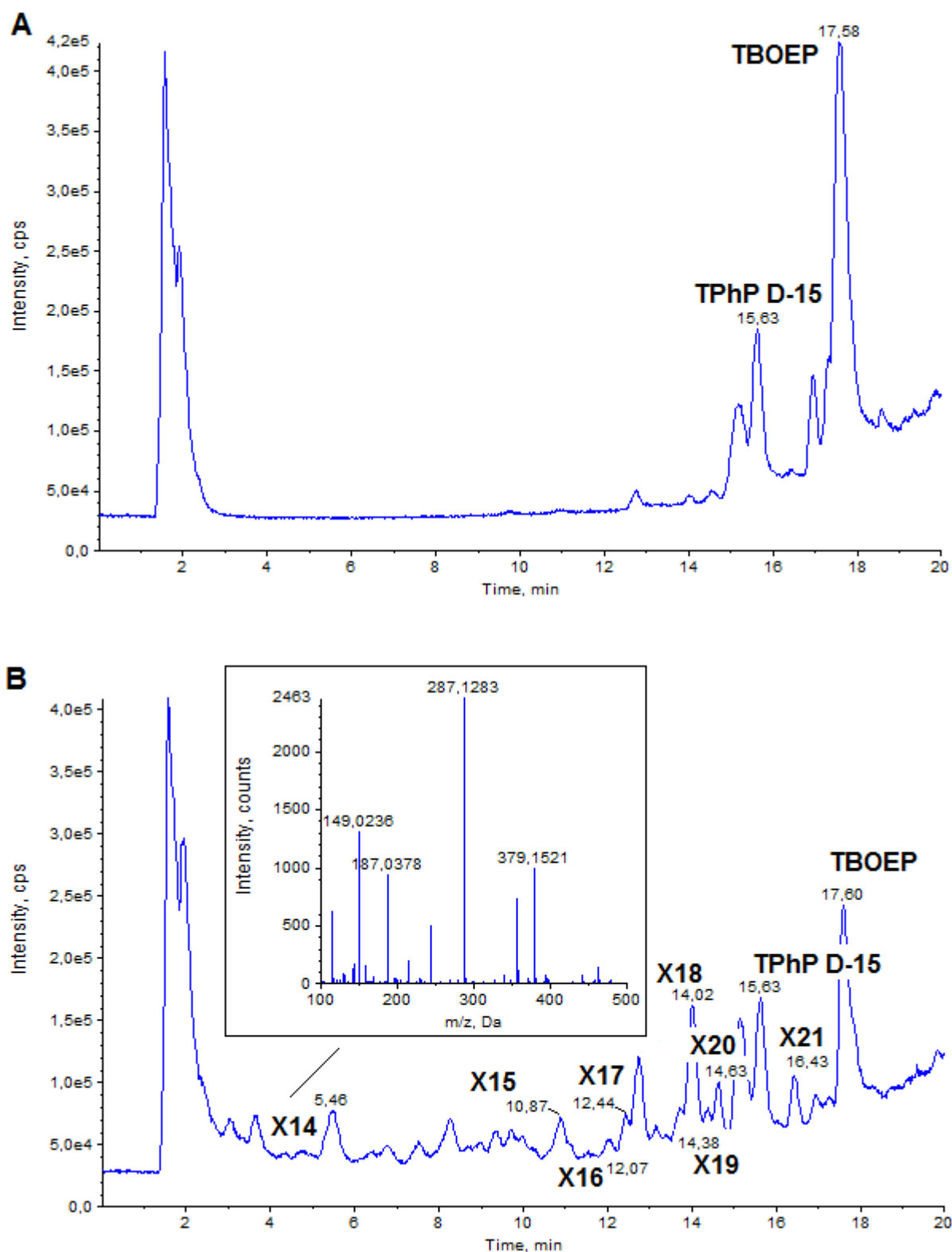


Pode-se observar através dos gráficos (Figura 28) o pico relacionado ao composto padrão TNBP e o pico do padrão interno TPhP D-15, utilizado para verificar a eficiência do método. Devido a baixa taxa de degradação obtida com o método UV após 30 minutos de degradação, houve a formação de apenas um composto intermediário, no tempo de retenção 14,38, com massa experimental do íon protonado de 415,2493. O programa do equipamento forneceu duas massas calculadas. Sendo a primeira de 415,2489, possível fórmula empírica $C_{25}H_{35}O_5$, com erro entre elas de 1,1085 mDa e a segunda de 415,2480 possível fórmula empírica $C_{25}H_{35}O_5$, com erro entre elas de 3,4670 mDa, possível fórmula empírica $C_{18}H_{39}O_{10}$. O intermediário começou a ser formado nos primeiros minutos do processo UV e manteve presente até o tempo final da degradação (30 minutos). Apesar das fórmulas empíricas fornecidas, não foi possível prever uma fórmula estrutural para o composto formado, provavelmente o intermediário gerado é subproduto de polimerização, e apenas com os dados obtidos por CL/MS-TOF, não pôde-se prever a estrutura do composto.

4.3.1.2.3. Degradação por UV/H₂O₂

A Figura 29 apresenta os cromatogramas obtidos na degradação por UV/H₂O₂ do composto TBOEP nos tempos 0 (A) e 30 minutos (B).

Figura 29. Cromatogramas do composto TBOEP no processo UV/H₂O₂ nos tempos 0 (A) e 30 minutos (B) e espectro de massa do intermediário X14.

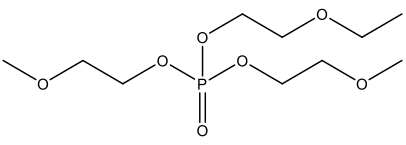
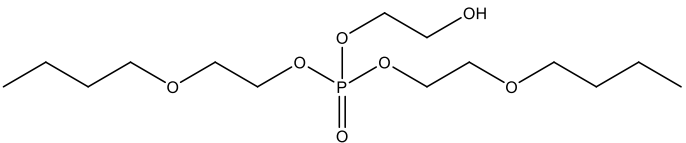
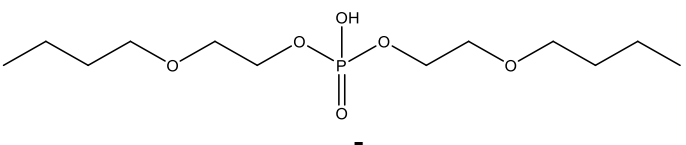


Assim como no experimento de ozonização, ao longo do tempo de degradação ocorreu a formação de picos relacionados aos intermediários gerados no processo. Pode-se observar através dos gráficos (Figura 29) o pico relacionado ao composto padrão TBOEP e o pico do padrão interno TPhP D-15, e também os picos relacionados aos intermediários gerados no processo.

A Figura 29 (B) também apresenta o espectro de massa de um composto formado denominado X14, sendo possível assim, identificar sua massa (m/z 287,1283), bem como, sua possível fórmula ($C_{10}H_{24}O_7P$), com erro de 1,7817 mDa. O mesmo foi obtido para os demais intermediários (ver em apêndice).

A Tabela 8 apresenta as massas (experimentais e calculadas) do íon protonado, com o erro entre elas, e as fórmulas empíricas propostas dos intermediários formados na degradação por UV/ H_2O_2 do composto TBOEP. Através dos dados obtidos, de um conhecimento prévio da molécula padrão e do tratamento oxidativo, definiu-se as fórmulas estruturais dos compostos X14, X18 e X20. Contudo, não foi possível identificar as fórmulas estruturais dos compostos X15, X16, X17, X19 e X21, apenas com os dados obtidos por CL/MS-TOF, provavelmente, esses compostos são subprodutos de polimerização.

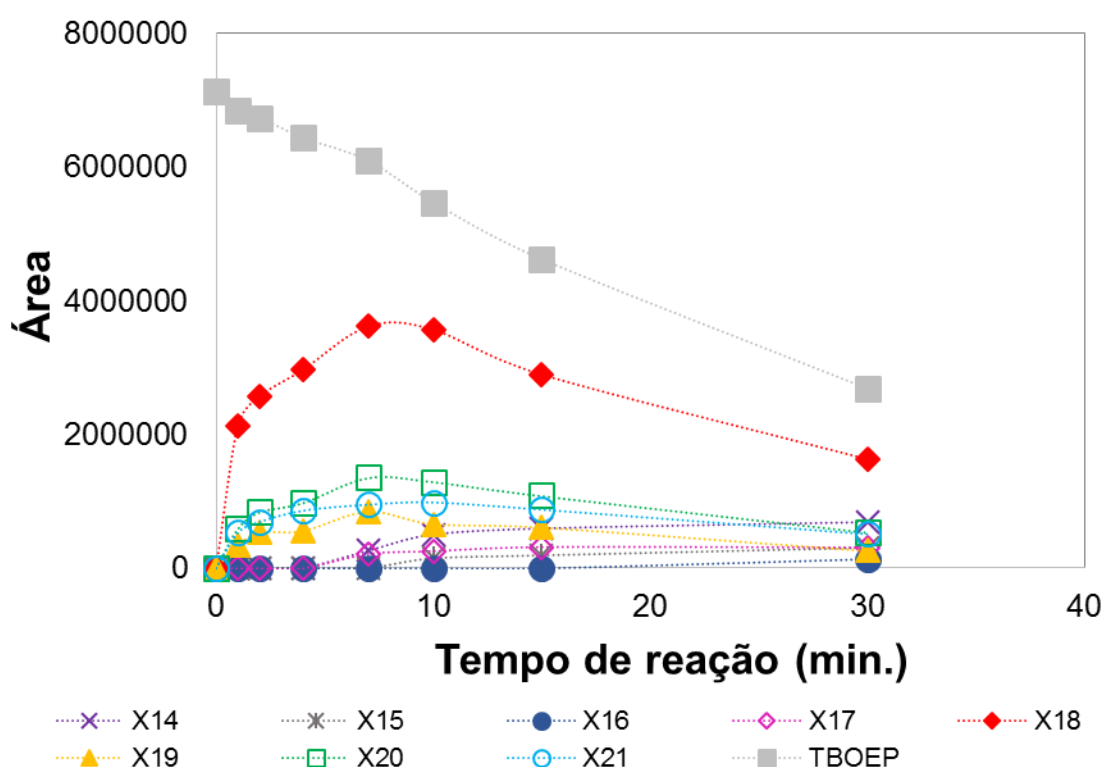
Tabela 8. Fórmulas e massas obtidas dos intermediários formados na degradação por UV/H₂O₂ do composto TBOEP.

Comp.	Fórmula	Massa exp. (m/z)	Massa calc. (m/z)	mDa erro	ppm erro	Estrutura proposta
X14	C ₁₀ H ₂₄ O ₇ P	287,1283	287,1254	1,7817	6,2053	
X15	C ₆ H ₁₁ O ₂	115,0760	115,0753	0,4438	3,8570	-
X16	C ₆ H ₁₁ O ₂	115,0756	115,0753	0,2438	2,1191	-
X17	C ₆ H ₁₁ O ₂	115,0763	115,0753	0,4438	3,8570	-
X18	C ₁₄ H ₃₂ O ₇ P	343,1930	343,1880	1,9814	5,7735	
X19	C ₂₅ H ₃₅ O ₅ C ₁₈ H ₃₉ O ₁₀	415,2493	415,2479 415,2455	1,0989 3,4664	2,6465 8,3478	-
X20	C ₁₂ H ₂₈ O ₆ P	299,1646	299,1618	2,1962	7,3411	
X21	C ₆ H ₁₁ O ₂	111,0770	115,0753	0,5438	4,7260	-

Obs: não foi possível identificar as fórmulas estruturais dos compostos X15, X16, X17, X19 e X21, apenas com os dados obtidos por CL/MS-TOF.

A Figura 30 apresenta um gráfico da evolução ao longo do tempo de degradação do composto TBOEP e os principais produtos formados durante o processo de UV/H₂O₂.

Figura 30. Evolução ao longo do tempo de degradação do composto TBOEP e os principais produtos formados durante o processo UV/H₂O₂.



Através da Figura 30 pode-se observar uma queda na área do composto TBOEP ao longo do processo de degradação. Nota-se também que os intermediários são formados nos primeiros minutos do processo e permanecem durante todo o tempo analisado (30 minutos). Sendo que as áreas dos compostos X14, X15, X16 e X17 aumentaram ao longo do processo. As áreas dos compostos X18, X19 e X20 aumentaram até 7 minutos do processo, em seguida, começaram a diminuir e a área do composto X21 aumentou até 10 minutos do processo, em seguida, começou a diminuir.

Comparando os processos de ozonização e UV/H₂O₂, pode-se observar que o TBOEP apresentou intermediários semelhantes, como o X13 e o X18. Porém, apesar das semelhanças, pode-se concluir que o TBOEP, segue diferentes vias de

reação, dependendo do tratamento aplicado, visto que, a maioria dos intermediários formados apresentaram massas e fórmulas moleculares diferentes.

Em relação a identificação dos intermediários formados nos processos de degradação do TNBP e do TBOEP, observou-se através dos resultados encontrados a formação de diversos compostos intermediários gerados na degradação por ozonização e UV/H₂O₂ dos compostos TNBP e TBOEP. Porém, não foi possível identificar as fórmulas estruturais de alguns deles, pois, provavelmente, são subprodutos de polimerização, e apenas com os resultados obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao detector de massas não foi possível obter esses dados.

5. CONCLUSÕES

5.CONCLUSÕES

Com os resultados apresentados podemos concluir que a metodologia desenvolvida para quantificação de retardantes de chama por cromatografia gasosa foi eficiente, mostrando que dos 10 retardantes de chama analisados, apenas 6 estavam presentes no efluente secundário e, que os Processos Oxidativos Avançados (O_3 e UV/ H_2O_2) são uma opção para a eliminação de compostos fosfatos alquilo (TNBP, TBOEP e TiBP), diminuindo o impacto ambiental dos efluentes de ETEs. No entanto, outras tecnologias parecem ser necessárias para a eliminação dos compostos clorados (TCEP, TDCPP e TCIPP) de efluentes secundários.

Apesar dos POAs serem uma boa opção para a degradação de diversos compostos recalcitrantes, como os retardantes de chama, é necessário aprofundar o conhecimento dos compostos de oxidação formados nas degradações, principalmente, pela consequência da ação dos mesmos no meio ambiente. Através dos resultados observou-se a formação de diversos compostos intermediários formados na degradação por ozonização e UV/ H_2O_2 dos compostos TNBP e TBOEP. Porém, não foi possível identificar as fórmulas estruturais de alguns deles, provavelmente, são subprodutos de polimerização, e apenas com os resultados obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao detector de massas não foi possível obter esses dados.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Com base na revisão de literatura e resultados dos estudos realizados nesta tese, as seguintes linhas de pesquisa para trabalhos futuros são propostas:

- Estudar uma via de degradação para os compostos estudados nessa tese (TNBP e TBOEP);
- Quantificar retardantes de chama em diversas matrizes, como ar, rios, esgoto, águas marinhas, entre outros, no Brasil;
- Estudar métodos para a eliminação total de retardantes de chama no efluente de esgoto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAE, M.; WENNING, R. J. The significance of brominated flame retardants in the environment: current understanding, issues and challenges. **Chemosphere** **46**, p. 579-582, 2002.

ALLEN, J. G.; STAPLETON, H. M.; VALLARINO, J.; MCNEELY, E.; MCCLEAN, M. D.; HARRAD, S. J.; RAUERT, C. B.; SPENGLER, J. D. Exposure to flame retardant chemicals on commercial airplanes. **Environmental Health: A Global Access Science Source** **12**, art. 17, 2013.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for purification and recovery. **Catalysis Today** **53**, p. 51-9, 1999.

ANDRESEN, J.A.; GRUNDMANN, A.; BESTER, K. Organophosphorus flame retardants and plasticisers in surface waters. **Science of the Total Environment** **332**, p. 155-166, 2004.

ANDRESEN, J.; BESTER, K. Elimination of organophosphate ester flame retardants and plasticizers in drinking water purification. **Water Research** **40**, 621-629, 2006.

ASHFAQ, A.; KHATOON, A. Evaluating toxicological effects, pollution control and wastewater management in pharmaceutical industry. **International Journal of Current Research and Academic Review**, v.2, n.7, p. 54-65, 2014.

BAIRD, C. **Environmental Chemistry 2nd Edition**. W. H. Freeman and Company, New York, 1998.

BESIS, A.; SAMARA, C. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the indoor and outdoor environments – A review on occurrence and human exposure. **Environmental Pollution** **169**, p. 217-229, 2012.

BOLLMANN, U. E.; MOLLER, A.; XIE, Z.; EBINGHAUS, R.; EINAX, J. W. Occurrence and fate of organophosphorus flame retardants and plasticizers in coastal and marine surface waters. **Water Research** **46**, p. 531-538, 2012.

BROOKE, D. N.; CROOKES, M. J.; QUARTERMAN, P.; BURNS, J. Environmental risk evaluation report: 2-Ethylhexyl diphenyl phosphate (CAS no. 1241-94-7). Environment Agency, 2009 (a). Disponível em: https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290842/scho0809bqty-e-e.pdf. Acesso: 16/12/2015.

BROOKE, D. N.; CROOKES, M. J.; QUARTERMAN, P.; BURNS, J. Environmental risk evaluation report: Tricresyl phosphate (CAS no. 1330-78-5). Environment Agency, 2009 (b). Disponível em: https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290861/scho0809bquj-e-e.pdf. Acesso: 16/12/2015.

CHEN, X.; RICHARD, J.; LIU, Y.; DOPP, E.; TUERK, J.; BESTER, K. Ozonation products of triclosan in advanced wastewater treatment. **Water Research** **46**, p. 2247-2256, 2012.

CRISTALE, J.; LACORTE, S. Development and validation of a multiresidue method for the analysis of polybrominated diphenyl ethers, new brominated and organophosphorus flame retardants in sediment, sludge and dust. **Journal of Chromatography A** **1305**, p. 267-275, 2013.

CRISTALE, J.; QUINTANA, J.; CHALER, R.; VENTURA, F.; LACORTE, S. Gas chromatography/mass spectrometry comprehensive analysis of organophosphorus, brominated flame retardants, by-products and formulation intermediates in water. **Journal of Chromatography A** **1241**, p. 1-12, 2012.

DANESHVAR, N., ALEBOYEH, A., KHATAEE, A.R. The evaluation of electrical energy per order (EEO) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model. **Chemosphere** **59**, p. 761-767, 2005.

DANTAS, R. F. **Ozonation of Emergents Contaminants**. Tese de Doutorado, Universitat de Barcelona, Barcelona, Espanha, 2005.

DINIZ, M. E. R. **Uso da técnica de espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) para o estudo do mecanismo de reações orgânicas e avaliação do perfil de fragmentação de bis-hidroxiiminas aromáticas**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2011.

EHC - Environmental Health Criteria 192. Flame Retardants: A General Introduction. World Health Organization, Geneva, 1997. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc192.htm>>. Acesso: 16/12/2015.

EHC - Environmental Health Criteria 218. Flame retardants: tris(2-butoxyethyl) phosphate, tris(2-ethylhexyl) phosphate and tetrakis(hydroxymethyl) phosphonium salts. World Health Organization, 2000. Disponível em: <http://whqlibdoc.who.int/ehc/WHO_EHC_218.pdf>. Acesso: 06/07/2015.

EEDE, N. V. D.; DIRTU, A. C.; ALI, N.; NEELS, H.; COVACI, A. Multi-residue method for the determination of brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust. **Talanta** **89**, p. 292-300, 2012.

ELJARRAT, E.; LABANDEIRA, A.; MARSH, G.; RALDÚA, D.; BARCELÓ D. Decabrominated diphenyl ether in river fish and sediment samples collected downstream an industrial park. **Chemosphere** **69**, p. 1278-1286, 2007.

EURAR - European Union Risk Assessment Report. Tris(2-chloro-1-methylethyl) phosphate (TCPP) Risk Assessment, 2008 (a). Disponível em: <http://www.echa.europa.eu/documents/10162/13630/trd_rar_ireland_tccp_en.pdf>. Acesso: 16/12/2015.

EURAR - European Union Risk Assessment Report. Tris[2-chloro-1-(chloromethyl)ethyl] phosphate (TDCP) Risk Assessment, 2008 (b). Disponível em: <https://echa.europa.eu/documents/10162/13630/trd_rar_ireland_tdc_p_en.pdf>. Acesso: 16/12/2015.

FU, J.; HAN, J.; ZHOU, B.; GONG, Z.; SANTOS, E. M.; HUO, X.; ZHENG, W.; LIU, H.; YU, H.; LIU, C. Toxicogenomic responses of zebrafish embryos/larvae to tris(1,3-dichloro-2-propyl) phosphate (TDCPP) reveal possible molecular mechanisms of developmental toxicity. **Environmental Science and Technology** **47** (18), p. 10574-10582, 2013.

GHALY, M.Y.; HARTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. **Waste Manage**, p. 41-47, 2001.

GONZÁLEZ, O.; JUSTO, A.; BACARDIT, J.; FERRERO, E.; MALFEITO, J. J.; SANS, C. Characterization and fate of effluent organic matter treated with UV/H₂O₂ and ozonation. **Chemical Engineering Journal** **226**, p. 402-408, 2013.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quatitativa**. 8 edição. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2013.

HASEGAWA, E.; YAMADA, H.; TSUNO, H. Effective ozonation of secondary effluents with initial ozone demand. **Ozone-Science & Engineering** **30**, p. 376-386, 2008.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W.; Environmental Applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, p. 69-96, 1995.

JOVIC, M.; MANOJLOVIC, D.; STANKOVIC, D.; DOJCINONIC, B.; OBRADOVIC, B.; GASIC, U.; ROGLIC, G. Degradation of triketone herbicides, mesotrione and sulcotrione, using advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials** **260**, p. 1092-1099, 2013.

JUSTO, A.; GONZÁLEZ, O.; ACENA, J.; PÉREZ, S.; BARCELÓ, D.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Pharmaceuticals and organic pollution mitigation in reclamation osmosis brines by UV/H₂O₂ and ozone. **Journal of Hazardous Materials** **263**, p. 268-274, 2013.

KIM, I.; YAMASHITA, N.; TANAKA, H. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products during UV and UV/H₂O₂ treatments. **Chemosphere** **77**, p. 518-525, 2009.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment international**, v.35, p.402-417, 2009.

KOT-WASIK, A.; DEBSKA J.; NAMIEŚNIK J. Analytical techniques in studies of the environmental fate of pharmaceuticals and personal-care products. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v.26, p. 557-568; 2007.

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. **Chemosphere**, v.75, p.417-434, 2009.

KUHN, H. J.; BRASLAVSKY, S.E.; SCHMIDT, R. Chemical actinometry (IUPAC technical report). **Pure Applied Chemistry**, 76, p. 2105-2146, 2004.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova** 25.1, p. 78-82, 2002.

LABADIE, P.; TLILI, K.; ALLIOT, F.; BOURGES, C.; DESPORTES, A.; CHEVREUIL, M. Development of analytical procedures for trace-level determination of polybrominated diphenyl ethers and tetrabromobisphenol A in river water and sediment. **Analytical and Bioanalytical Chemistry** 396, p. 865-875, 2010.

LANXESS – Rhein Chemie. Disponível em: <<https://www.rheinchemie.com/handle-downloads.php?pid=10082>>. Acesso: 16/12/2015.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5ª edição. Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1999.

LEGRINI, O.; OLIVEROS E.; BRAUN A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, p. 671-698, 1993.

LITTER, M. I. Review: Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, p. 89-114, 1999.

MACHULEK, A.; GOGRITCCHIANI, E.; MORAES, J. E.; QUINA, F. H.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Kinetic and Mechanistic Investigation of the Ozonolysis of 2,4-Xylidine (2,4-dimethyl-aniline) in Acid Aqueous Solution. **Separation and Purification Technology**, v. 67, p. 141-148, 2009.

MACHULEK, A. Jr.; OLIVEIRA, S. C.; OSUGI, M. E.; FERREIRA, V. S.; QUINA, F. H.; DANTAS, R. F.; CAVALCANTE, R. P.; GOZZI, F.; RAMOS, D. D.; DA ROSA, A. P. P.; SANTOS, A. P. F.; Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants. In: M. Nageeb Rashed. (Org.). **Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment**. 1ª edição Rijeka: InTech, p. 141-166, 2013.

MANAHAN, S. E. **Química Ambiental**. 9ª edição. Editora Bookmam, Porto Alegre, 2013.

MARKLUND, A.; ANDERSSON, B.; HAGLUND, P. Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments. **Chemosphere** 53, p. 1137-1146, 2003.

MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; GONZÁLEZ-BARREIRO, C.; SITKA, A.; SCHARF, S.; GANS, O. Determination of selected organophosphate esters in the aquatic environment of Austria. **Science of the Total Environment** 388, p. 290-299, 2007.

MEYER, J.; BESTER, K. Organophosphate flame retardants and plasticisers in wastewater treatment plants. **Journal of Environmental Monitoring**, p. 599-605, 2004.

MÖLLER, A.; XIE, Z.; CABA, A.; STURM, R.; EBINGHAUS, R. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in the atmosphere of the North Sea. **Environmental Pollution** **159**, p. 3660-3665, 2011.

MUENHOR, D.; HARRAD, S.; ALI, N.; COVACI, A. Brominated flame retardants (BFRs) in air and dust from electronic waste storage facilities in Thailand. **Environment International** **36**, p. 690-698, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova** **21**, p. 69-72, 1998.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. **Science of The Total Environment**, v.409, p. 4141-4166, 2011.

OSAKO, M.; KIM, Y. J.; SAKAI, S. I. Leaching of brominated flame retardants in leachate from landfills in Japan. **Chemosphere** **57**, p. 1571-1579, 2004.

PEREIRA, S. V. **Degradação da atrazina pelo processo UV/H₂O₂ e ozônio, identificação dos intermediário e avaliação da atividade estrogênica**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

PEREIRA, V. J.; LINDEN, K. G.; WEINBERG, H. S. Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. **Water Research**, v.41, p. 4413-4423, 2007.

PETROVIC, M.; RADJENOVIC, J.; BARCELO, D. Advanced oxidation processes (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment. Elimination of pharmaceuticals. **The Holistic Approach to Environment**, v.1, p. 63-74, 2011.

RAMOS, D. D.; BEZERRA, P. C. S.; QUINA, F. H.; DANTAS, R. F.; CASAGRANDE, G. A.; OLIVEIRA, S. C.; OLIVEIRA, M. R. S.; OLIVEIRA, L. C. S.; FERREIRA, V. S.; MACHULEK, A. Jr. Synthesis and characterization of TiO₂ and TiO₂/Ag for use in photodegradation of methylviologen, with kinetic study by laser flash photolysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v.22, p.774-783, 2014.

REEMTSMA, T.; QUINTANA, J. B.; RODIL, R.; GARCÍA-LÓPEZ, M.; RODRÍGUEZ, I. Organophosphorus flame retardants and plasticizers in water and air I. Occurrence and fate. **Trends in Analytical Chemistry** **27** (9), 2008.

REGNERY, J.; PÜTTMANN, W. Seasonal fluctuations of organophosphate concentrations in precipitation and storm water runoff. **Chemosphere** **78**, p. 958-964, 2010.

ROBERT, D.; MALATO, S. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. **Science of the Total Environment**, v.27, p. 85-89, 2002.

ROCHA, J. C. **Introdução a Química Ambiental**. Editora Bookman Companhia, 2ª edição, 2009.

RODIL, R.; QUINTANA, J. B.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; PRADA-RODRÍGUEZ, D. Multi-residue analytical method for the determination of emerging pollutants in water by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A** **1216**, p. 2958-2969, 2009.

RODRIGUÉZ, I.; CALVO, F.; QUINTANA, J. B.; RUBÍ, E.; RODIL, R.; CELA, R. Suitability of solid-phase microextraction for the determination of organophosphate flame retardants and plasticizers in water samples. **Journal of Chromatography A** **1108**, p. 158-165, 2006.

SACHER, F.; KORNER, B.; THOMA, A.; BRAUCH H. J.; KHIARI D. Behaviour of brominated and chlorinated flame retardants during drinking water treatment. **Water Science & Technology: Water Supply** **10**, p. 610–617, 2010.

SCHER - Scientific Committee on Health and Environmental Risks. Opinion on tris(2-chloroethyl)phosphate (TCEP), 2012. Disponível em: <http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/docs/scher_o_158.pdf>. Acesso: 16/12/2015.

SIDS Initial Assessment Report. Triphenyl Phosphate, 2002. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/sids/sids/115866.pdf>>. Acesso: 06/07/2015.

SEGEV, O.; KUSHMARO, A.; BRENNER, A. Environmental Impact of Flame Retardants (Persistence and Biodegradability). **International Journal of Environmental Research and Public Health** **6**, p. 478-491, 2009.

SPECIALCHEM - Flame Retardants Center. Disponível em: <<http://www.specialchem4polymers.com/tc/flame-retardants/index.aspx>>. Acesso: 14/12/2015.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8 edição, Editora Cengage Learning, São Paulo, 2009.

SOBOTKA, J. The efficiency of water treatment and disinfections by means of ultraviolet radiation. **Water Science and Technology** **27** (3-4), p. 343-346, 1993.

SJODIN, A.; CARLSSON, H.; THURESSON, K.; SJOLIN, S.; BERGMAN A.; OSTMAN C. Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environments. **Environmental Science and Technology** **35**, p. 448-454, 2001.

SJÖGREN, B.; IREGREN, A.; JÄRNBERG, J. The Nordic Expert Group for Criteria Documentation of Health Risks from Chemicals. Phosphate triesters with flame retardant properties. NR 2010; 44(6). Disponível em: <https://gupea.ub.gu.se/bitstream/2077/23825/1/gupea_2077_23825_1.pdf>. Acesso: 06/07/2015.

SOUZA, B. S.; DANTAS, R. F.; CRUZ, A.; SANS, C.; ESPLUGAS, S.; DEZOTTI, M. Photochemical oxidation of municipal secondary effluents at low H₂O₂ dosage: Study of hydroxyl radical scavenging and process performance. **Chemical Engineering Journal** **237**, p. 268-276, 2014.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 21st ed., American Public Health Association/American Water Works Association/ WaterPollution Control Federation, Washington, DC, USA, 2005.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2008.

TERSCHURE, A. F. H.; AGRELL, C.; BOKENSTRAND, A.; SVEDER, J.; LARSSON, P.; ZEGERS, B. N. Polybrominated diphenyl ethers at a solid waste incineration plant II: Atmospheric deposition. **Atmospheric Environment** **38**, p. 5149-5155, 2004.

TIJANI, J. O.; FATOBA, O. O.; MADZIVIRE, G.; PETRIK, L. F. A review of combined advanced oxidation technologies for the removal of organic pollutants from water. **Water, Air, and Soil Pollution** **225**, p. 2102-2132, 2014.

TORTORA, G. J.; FUNKE, B. R.; CASE, C. L. Microbiologia. 10^a edição. Editora Artmed, Porto Alegre, 2012.

VOGNA, D.; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R.; NAPOLITANO, A.; D'ISCHIA, M. Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. **Chemosphere** **54**, p. 497-505, 2004.

WATTS, M. J.; LINDEN, K. Advanced oxidation kinetics of aqueous trialkyl phosphate flame retardants and plasticizers. **Environmental Science and Technology** **43**, p. 2937-2942, 2009.

WERT, E. C.; ROSARIO-ORTIZ, F. L.; SNYDER, S. A. Effect of ozone exposure on the oxidation of trace organic contaminants in wastewater. **Water Research** **43**, p. 1005-1014, 2009.

YUAN, F.; HU, C.; HU, X.; QU, J.; YANG, M. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂. **Water Research** **43**, p. 1766-1774, 2009.

YANG, H.; AN, T.; LI, G.; SONG, W.; COOPER, W. J.; LUO, H.; GUO, X. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: a case of β -blockers. **Journal of Hazardous Materials**, p. 200-207, 2010.

8. APÊNDICES

8. APÊNCIDES

8.1. Lista de publicações

1. Resumo em congresso:

Water Research Congress

Data: 11 a 14 de janeiro de 2015.

Local: Shenzhen Kylin Villa, Shenzhen, China.

Título: Occurrence of Organophosphorus Flame Retardants in 5 municipal wastewater treatment plants effluents in Catalonia: Study of their degradation by Ozone and UV/H₂O₂.

Autores: Dayana D. Ramos, Joyce Cristale, Renato F. Dantas, Silvia Lacorte, Carme Sans, Rodrigo P. Cavalcante, Amilcar Machulek.

2. Artigo publicado em revista científica:

Revista: Environmental Research

Título: Can activated sludge treatments and advanced oxidation processes eliminate organophosphorus flame retardants from WWTPs?

Autores: Joyce Cristale, Dayana D. Ramos, Renato F. Dantas, Amilcar Machulek Junior, Silvia Lacorte, Carme Sans, Santiago Esplugas.

8.2. Condições do CG-MS/MS

Tabela 9. Condições utilizadas no CG-MS/MS para determinação de retardantes de chama em efluente.

Condições do CG-MS/MS						
A programação de temperatura do forno foi 60-220°C em 10°C/ min e a 315°C em 15°C/ min (8 min).						
Fluxo do gás de arraste (Hélio - pureza de 99,999%) igual a 1,5 mL min ⁻¹ .						
O volume de injeção foi de 2 µL por splitless, com um tempo de splitless de 1,5 min.						
As temperaturas do injetor, quadrupolo, linha de transferência e da fonte de ionização foram 300, 150, 280 e 300°C, respectivamente.						
O modo de ionização foi definido a 70 eV.						
Condições do MS/MS						
	T1			T2		
	Íon precursor (m/z)	Íon do produto (m/z)	E.C.	Íon precursor (m/z)	Íon do produto (m/z)	E.C.
TNBP-D27	103 [D ₄ PO ₄] ⁺	63 [PO ₂] ⁺	35	103 [D ₄ PO ₄] ⁺	83 [D ₂ PO ₃] ⁺	35
TPhP-D15	341 [M] ⁺	223 [C ₁₂ D ₈ O ₂ P] ⁺	25	341 [M] ⁺	180 [C ₁₂ D ₁₀ O] ⁺	25
TiBP	99 [H ₄ PO ₄] ⁺	63 [PO ₂] ⁺	35	99 [H ₄ PO ₄] ⁺	81 [H ₂ PO ₃] ⁺	35
TNBP	99 [H ₄ PO ₄] ⁺	63 [PO ₂] ⁺	35	99 [H ₄ PO ₄] ⁺	81 [H ₂ PO ₃] ⁺	35
TCEP	249 [C ₆ H ₁₂ Cl ₂ O ₄ P] ⁺	125 [C ₂ H ₆ O ₄ P] ⁺	10	249 [C ₆ H ₁₂ Cl ₂ O ₄ P] ⁺	99 [H ₄ PO ₄] ⁺	20
TCIPP	125 [C ₂ H ₆ O ₄ P] ⁺	99 [H ₄ PO ₄] ⁺	10	99 [H ₄ PO ₄] ⁺	63 [PO ₂] ⁺	35
TDCPP	99 [H ₄ PO ₄] ⁺	63 [PO ₂] ⁺	40	99 [H ₄ PO ₄] ⁺	81 [H ₂ PO ₃] ⁺	30
TPhP	326 [M] ⁺	215 [C ₁₂ H ₈ O ₂ P] ⁺	25	326 [M] ⁺	169 [C ₁₂ H ₉ O] ⁺	25
EHDP	251 [C ₁₂ H ₁₂ O ₄ P] ⁺	51 [C ₄ H ₃] ⁺	60	251 [C ₁₂ H ₁₂ O ₄ P] ⁺	77 [C ₆ H ₅] ⁺	60
TBOEP	125 [C ₂ H ₆ O ₄ P] ⁺	99 [H ₄ PO ₄] ⁺	10	99 [H ₄ PO ₄] ⁺	63 [PO ₂] ⁺	35
TEHP	99 [H ₄ PO ₄] ⁺	63 [PO ₂] ⁺	35	99 [H ₄ PO ₄] ⁺	81 [H ₂ PO ₃] ⁺	35
TMPP	368 [M] ⁺	165 [C ₁₃ H ₉] ⁺	45	368 [M] ⁺	91 [C ₇ H ₇] ⁺	45

E.C. – Energia de colisão (V); T1 – transição 1 (quantificação); T2 – transição 2 (confirmação)

8.3. Cromatogramas e espectros de massas dos intermediários.

8.3.1. Cromatogramas e espectros de massa do composto TNBP na degradação por ozonização.

Figura 31. Cromatograma do composto TNBP na degradação por ozonização no tempo 30 minutos e espectro de massa do intermediário X1.

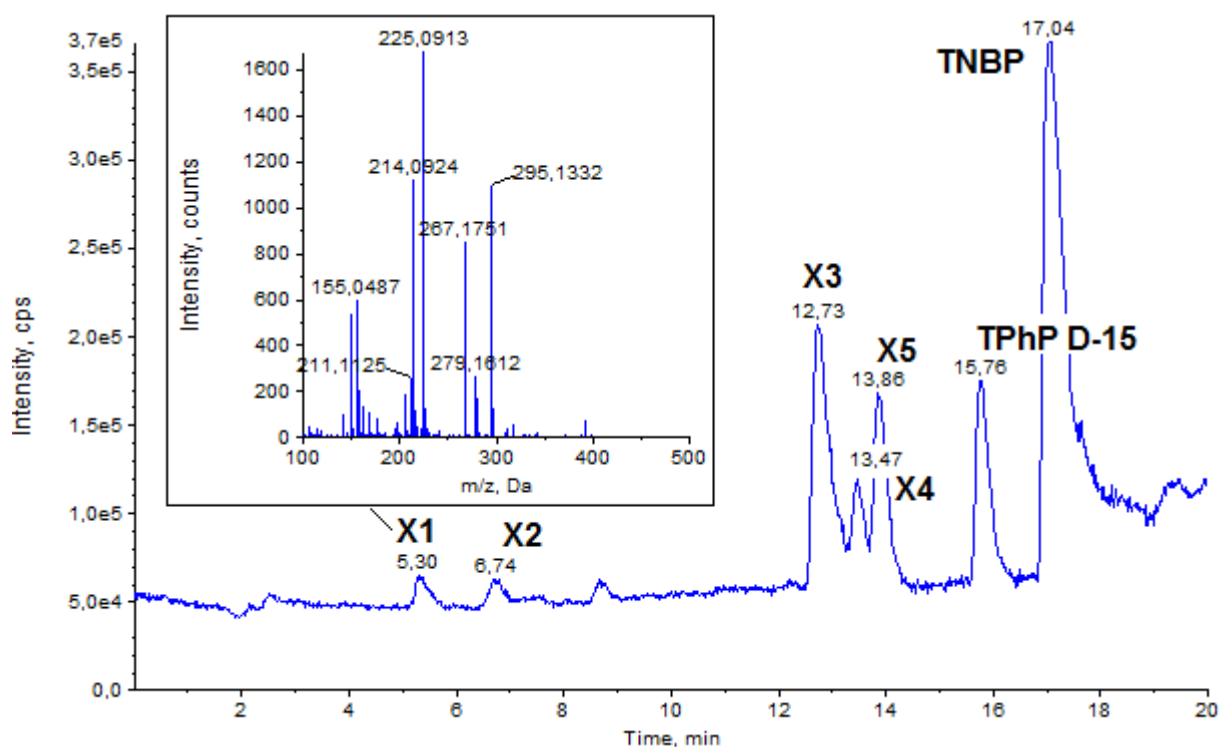


Figura 32. Cromatograma do composto TNBP na degradação por ozonização no tempo 30 minutos e espectro de massa do intermediário X2.

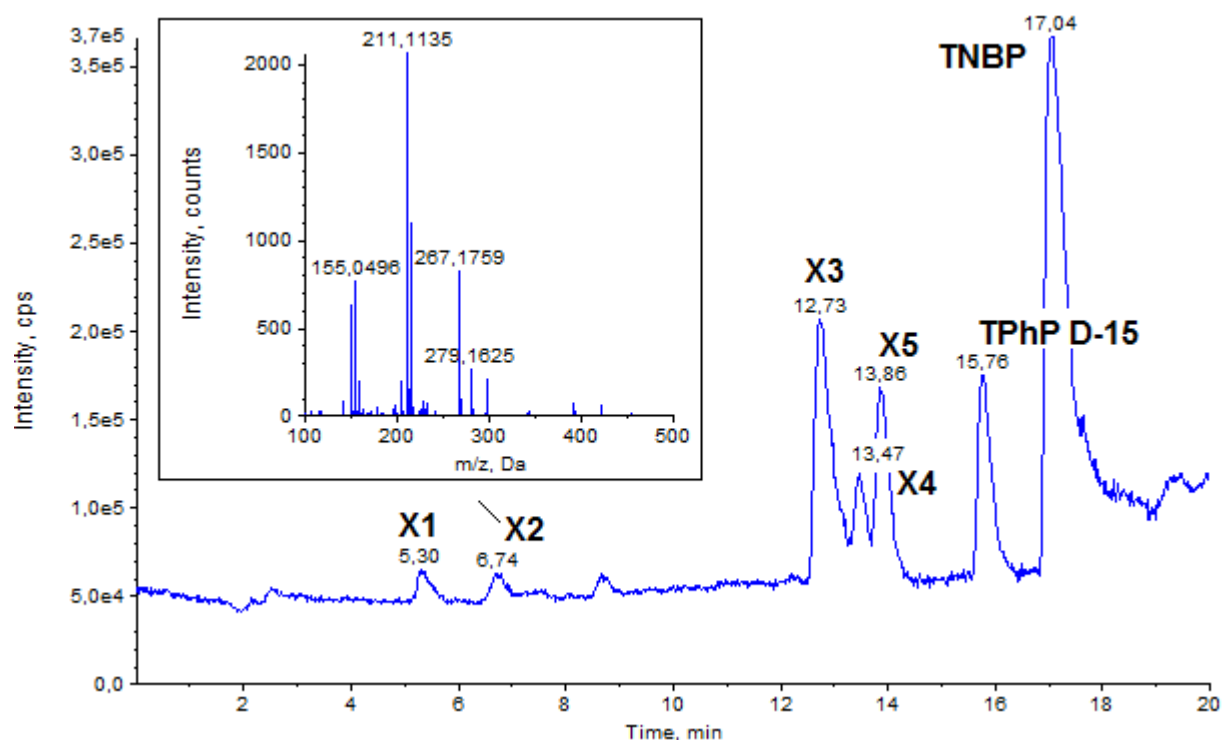


Figura 33. Cromatograma do composto TNBP na degradação por ozonização no tempo 30 minutos e espectro de massa do intermediário X4.

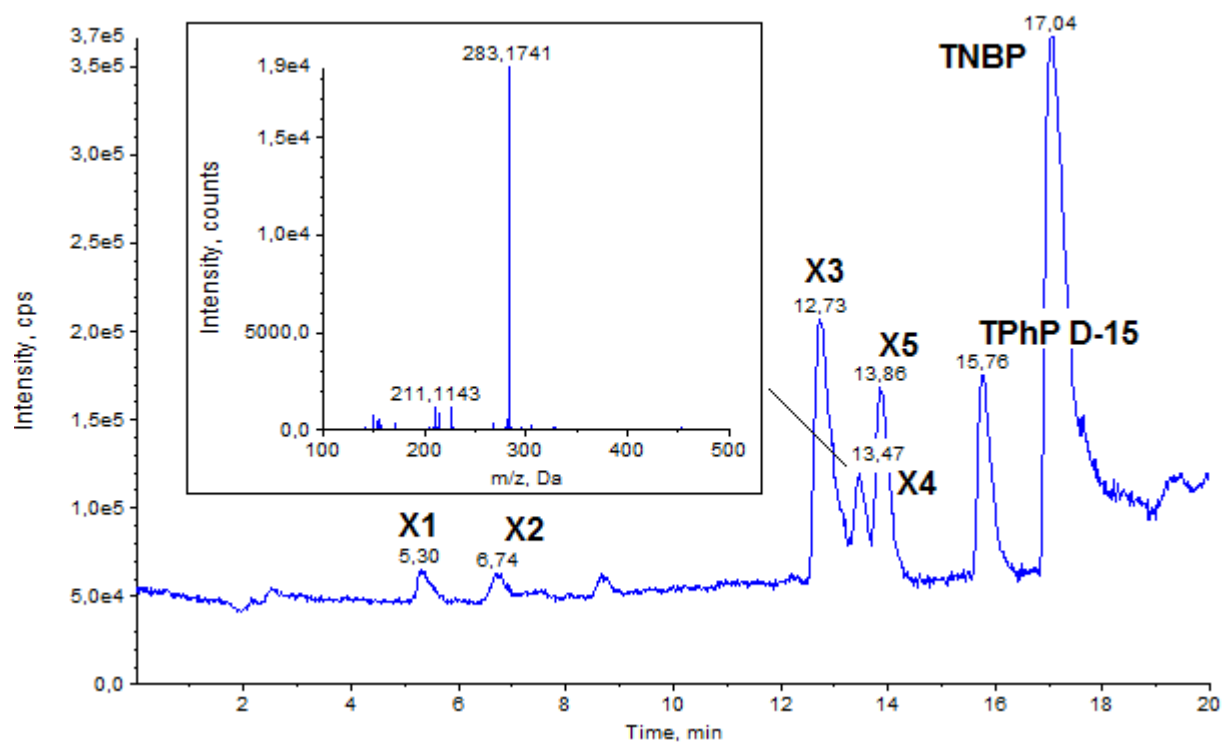
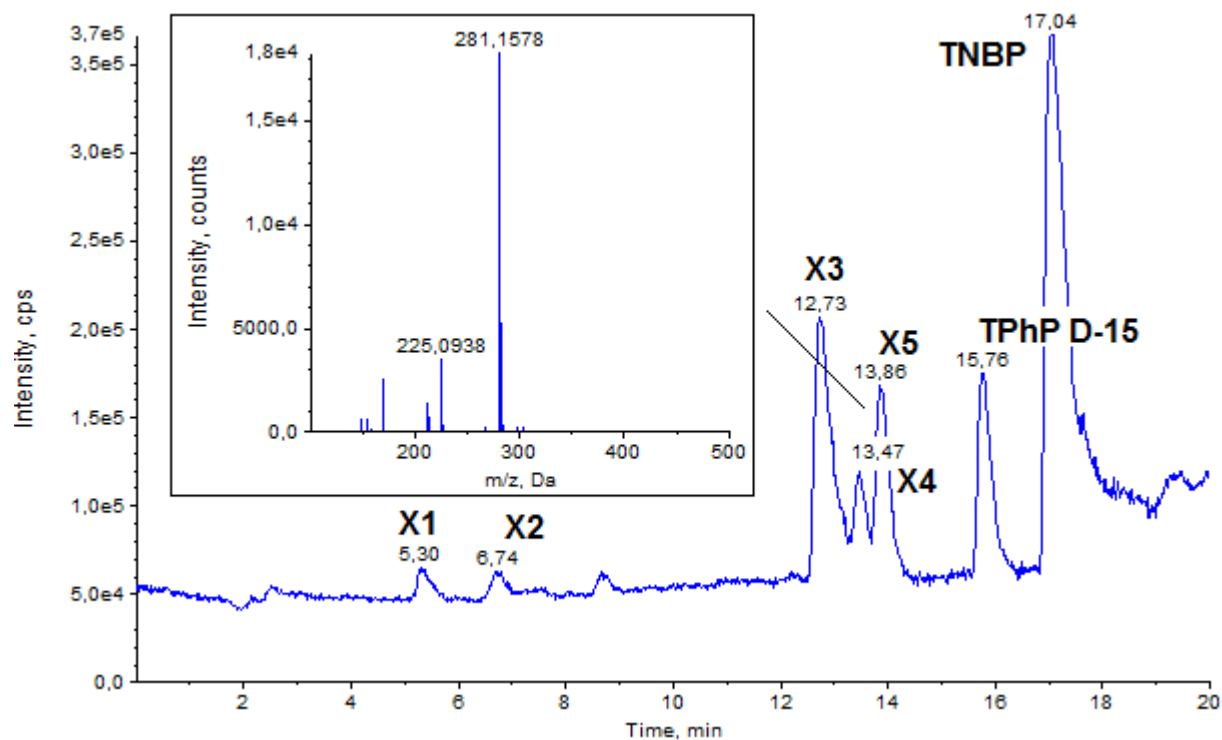


Figura 34. Cromatograma do composto TNBP na degradação por ozonização no tempo 30 minutos e espectro de massa do intermediário X5.



8.3.2. Cromatogramas e espectros de massa do composto TNBP na degradação por UV/H₂O₂.

Figura 35. Cromatograma do composto TNBP na degradação por UV/H₂O₂ no tempo 30 minutos e espectro de massa do intermediário X7.

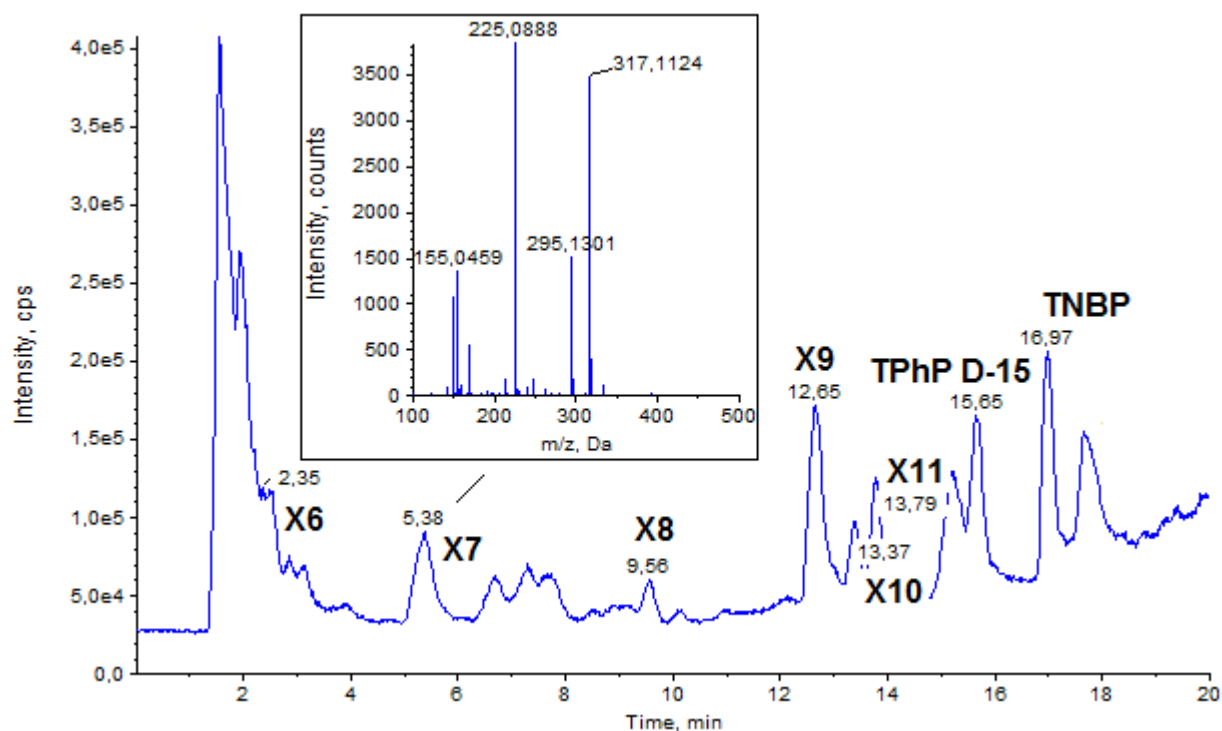


Figura 36. Cromatograma do composto TNBP na degradação por UV/H₂O₂ no tempo 30 minutos e espectro de massa do intermediário X8.

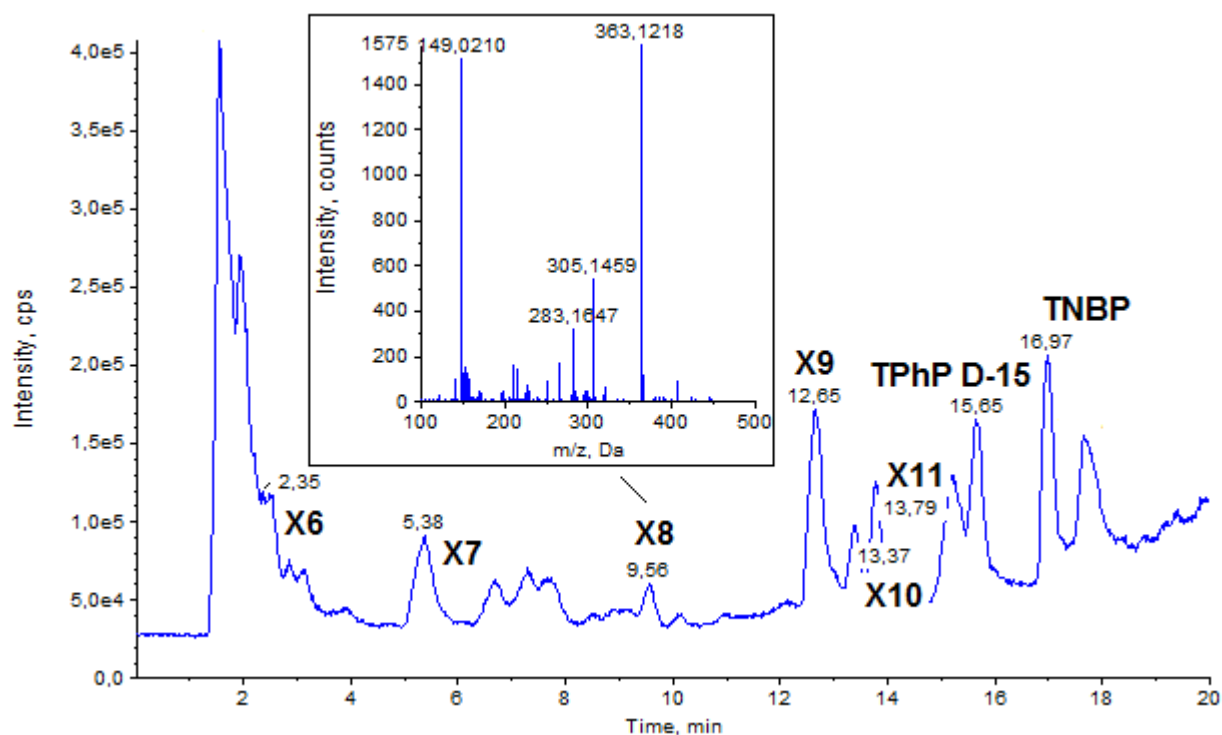


Figura 37. Cromatograma do composto TNBP na degradação por UV/H₂O₂ no tempo 30 minutos e espectro de massa do intermediário X9.

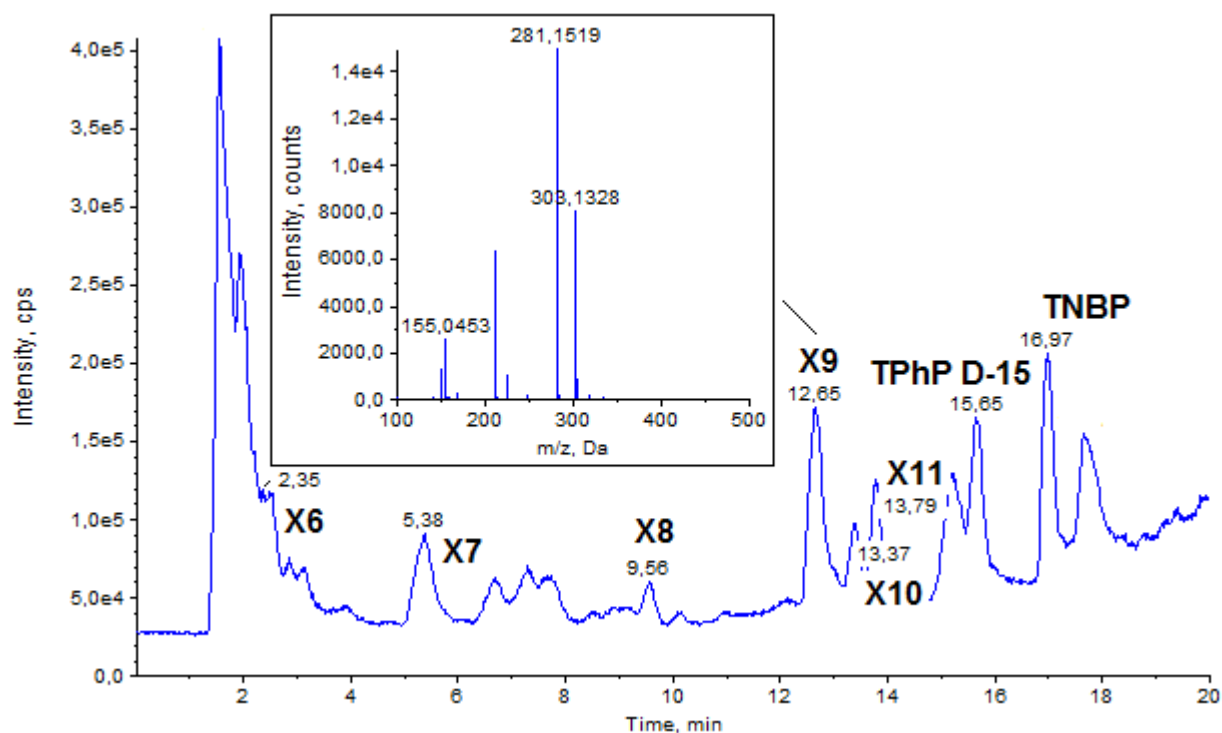


Figura 38. Cromatograma do composto TNBP na degradação por UV/H₂O₂ no tempo 30 minutos e espectro de massa do intermediário X10.

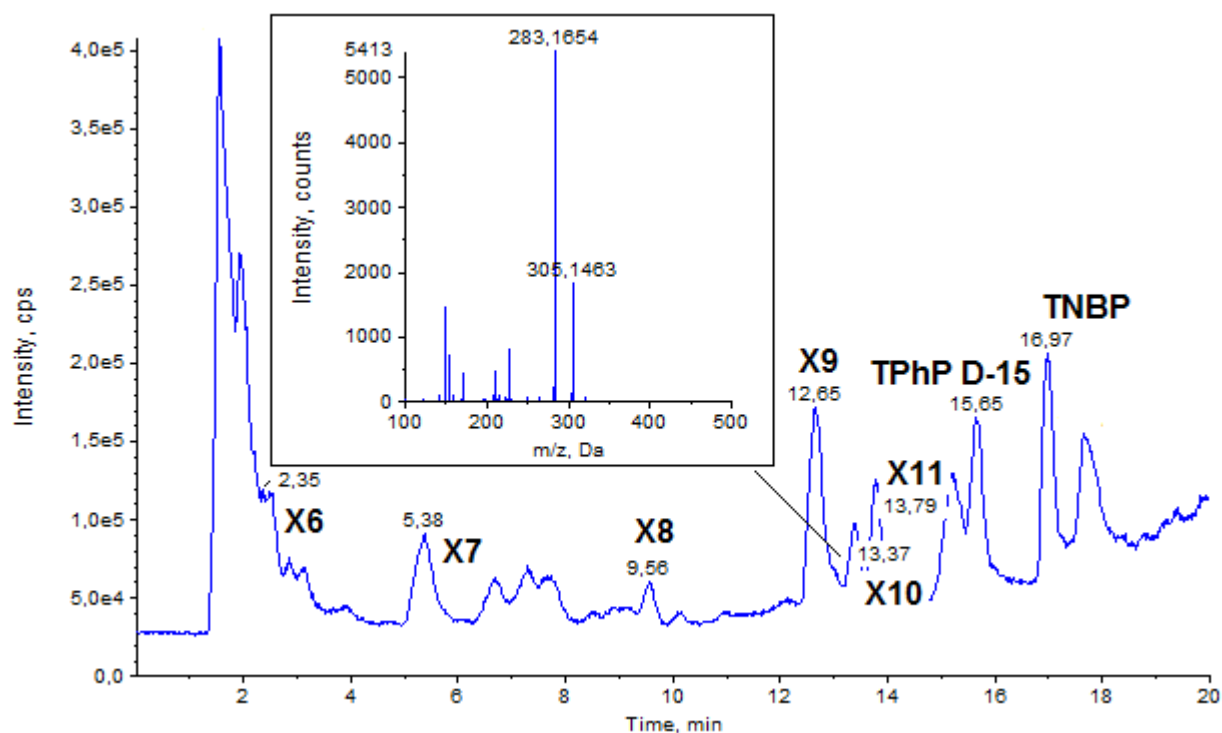
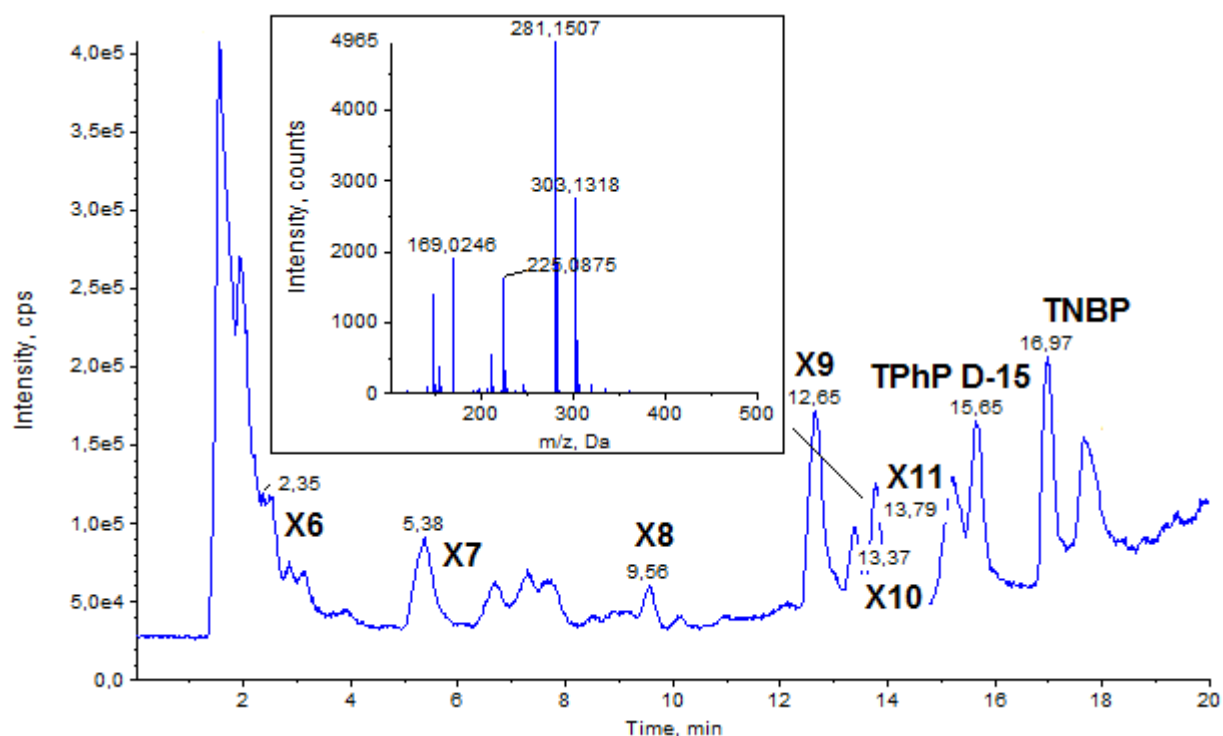
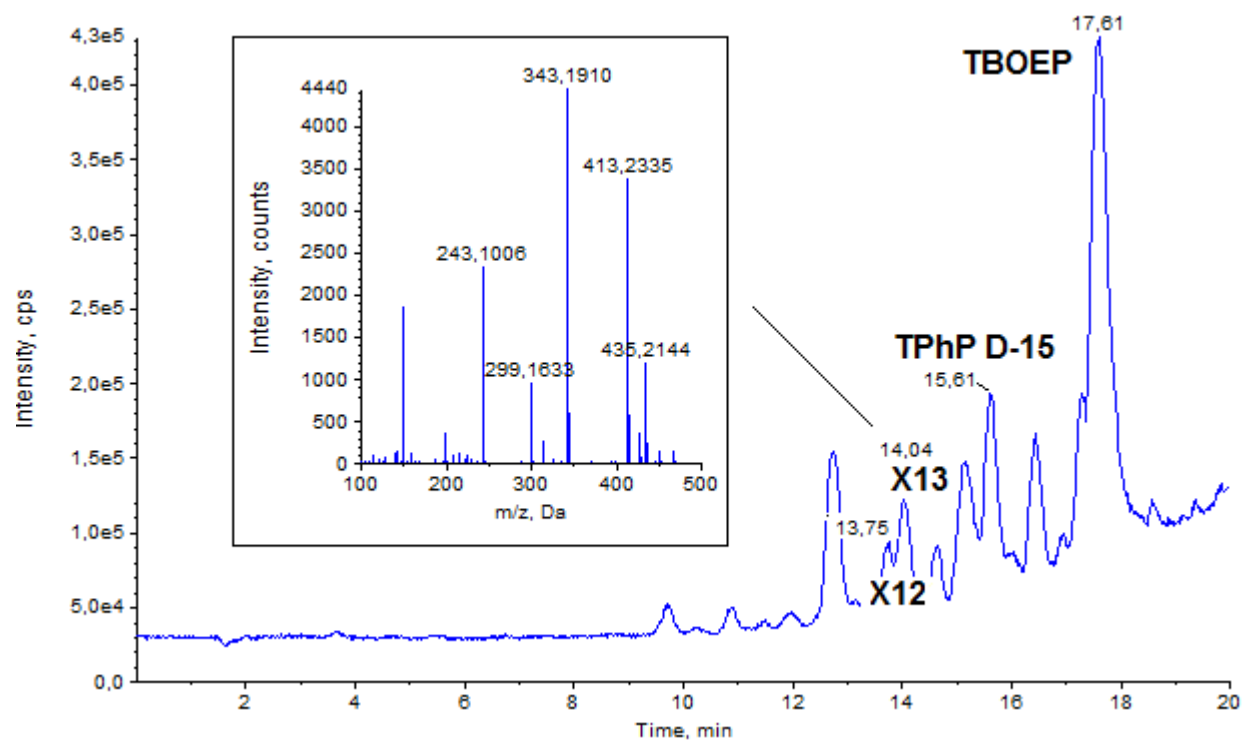


Figura 39. Cromatograma do composto TNBP na degradação por UV/H₂O₂ no tempo 30 minutos e espectro de massa do intermediário X11.



8.3.3. Cromatograma e espectro de massa do composto TBOEP na degradação por ozonização.

Figura 40. Cromatograma do composto TBOEP na degradação por ozonização no tempo 30 minutos e espectro de massa do intermediário X13.



8.3.4. Cromatogramas e espectros de massa do composto TBOEP na degradação por UV/H₂O₂.

Figura 41. Cromatograma do composto TBOEP na degradação por UV/H₂O₂ no tempo 30 minutos e espectro de massa do intermediário X15.

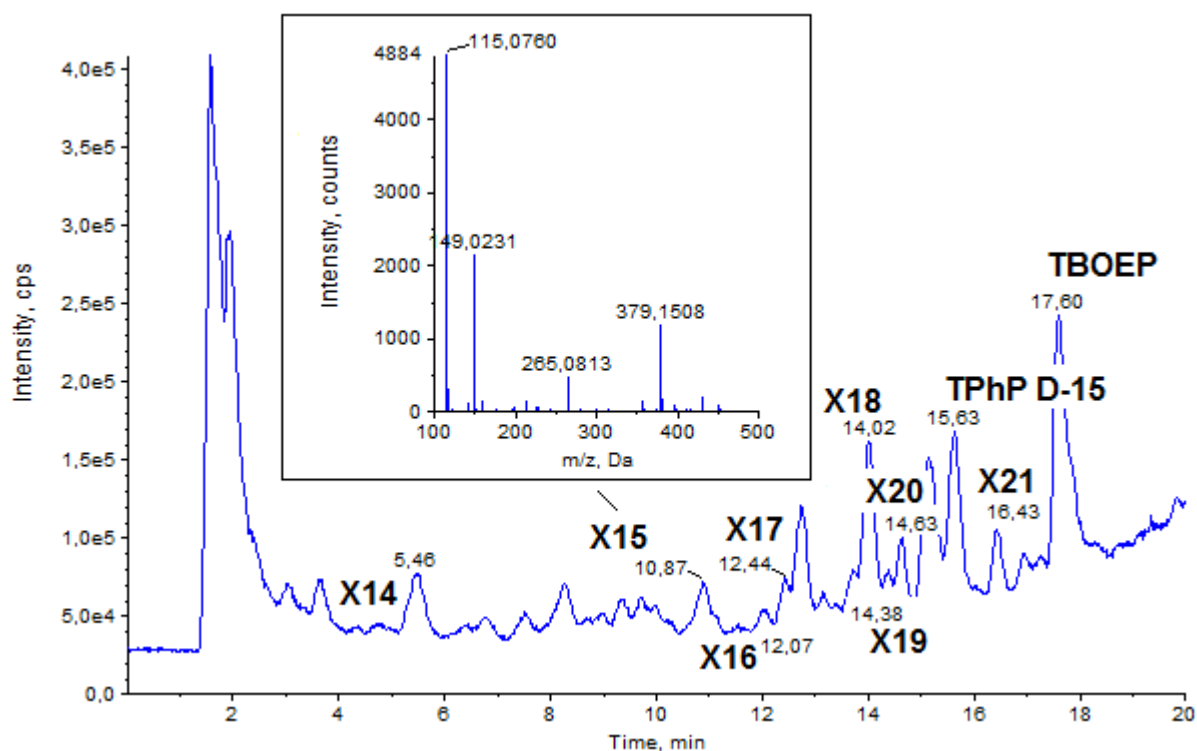


Figura 42. Cromatograma do composto TBOEP na degradação por UV/H₂O₂ no tempo 30 minutos e espectro de massa do intermediário X16.

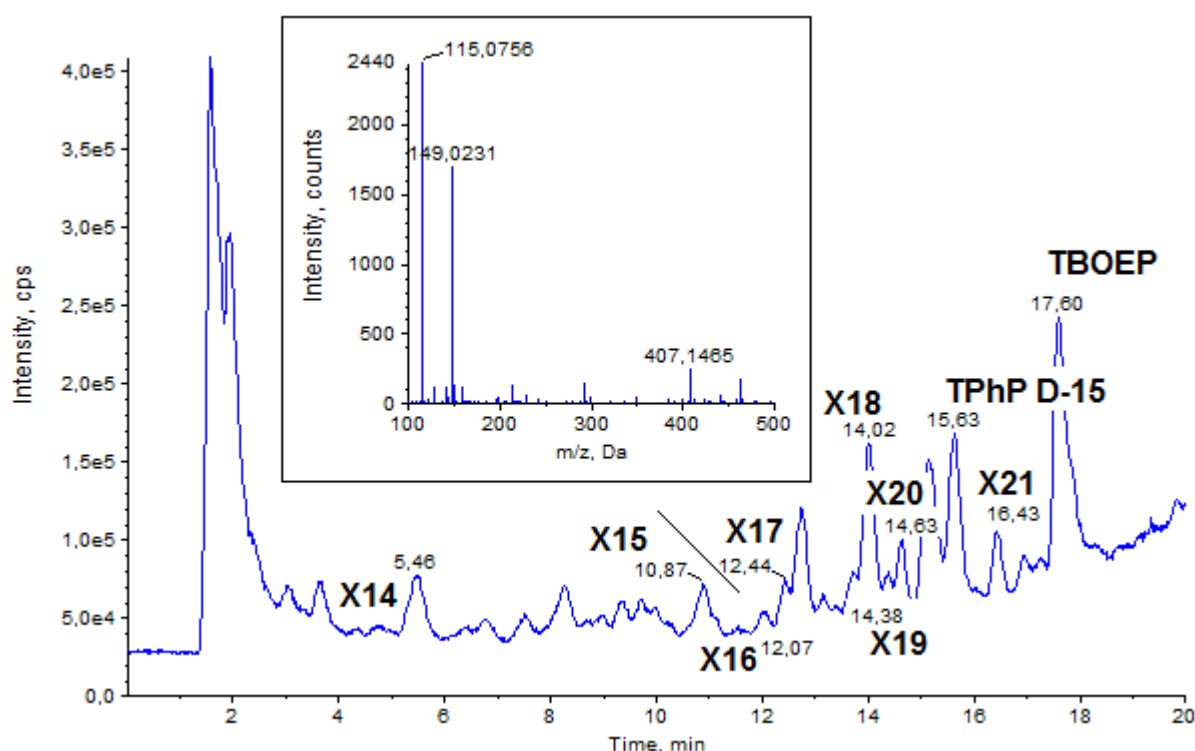


Figura 43. Cromatograma do composto TBOEP na degradação por UV/H₂O₂ no tempo 30 minutos e espectro de massa do intermediário X17.

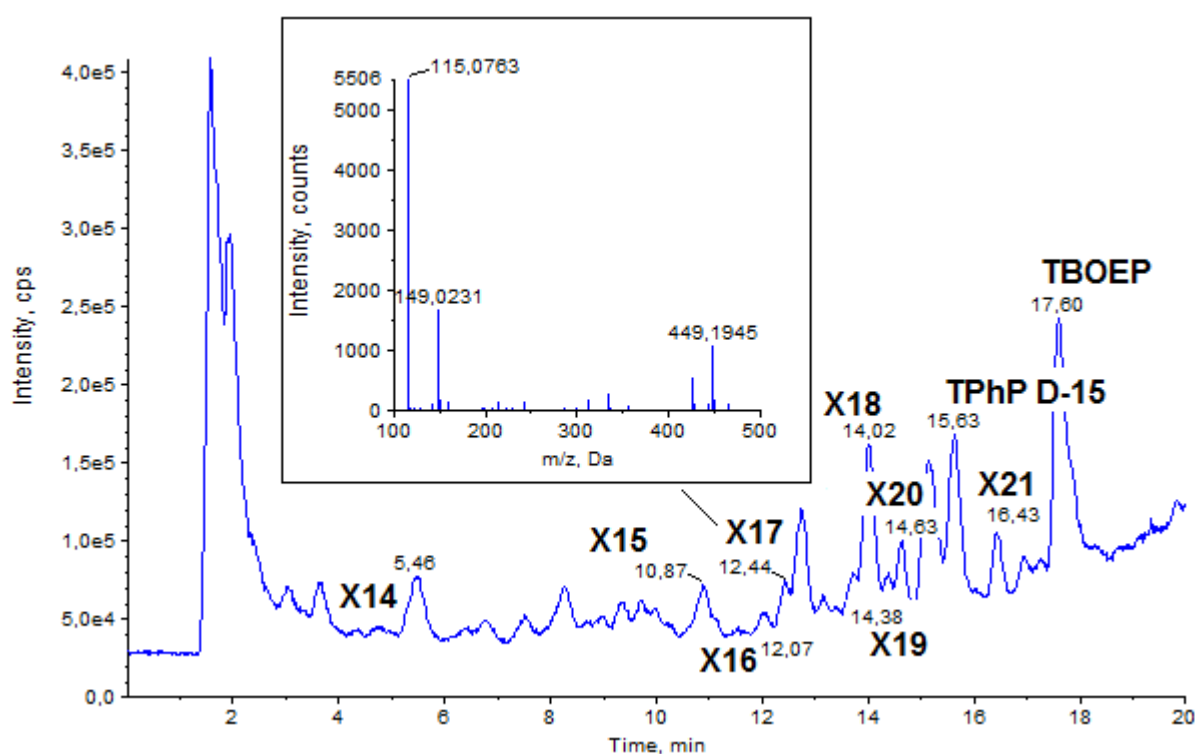


Figura 44. Cromatograma do composto TBOEP na degradação por UV/H₂O₂ no tempo 30 minutos e espectro de massa do intermediário X18.

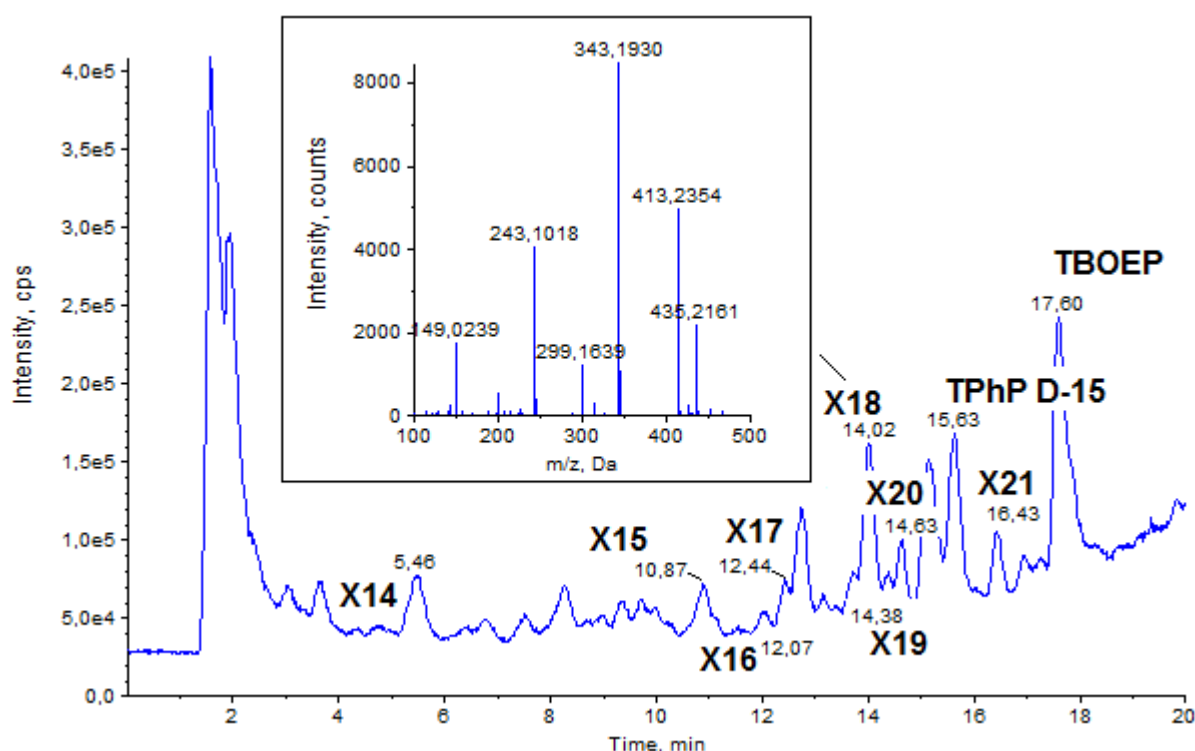


Figura 45. Cromatograma do composto TBOEP na degradação por UV/H₂O₂ no tempo 30 minutos e espectro de massa do intermediário X19.

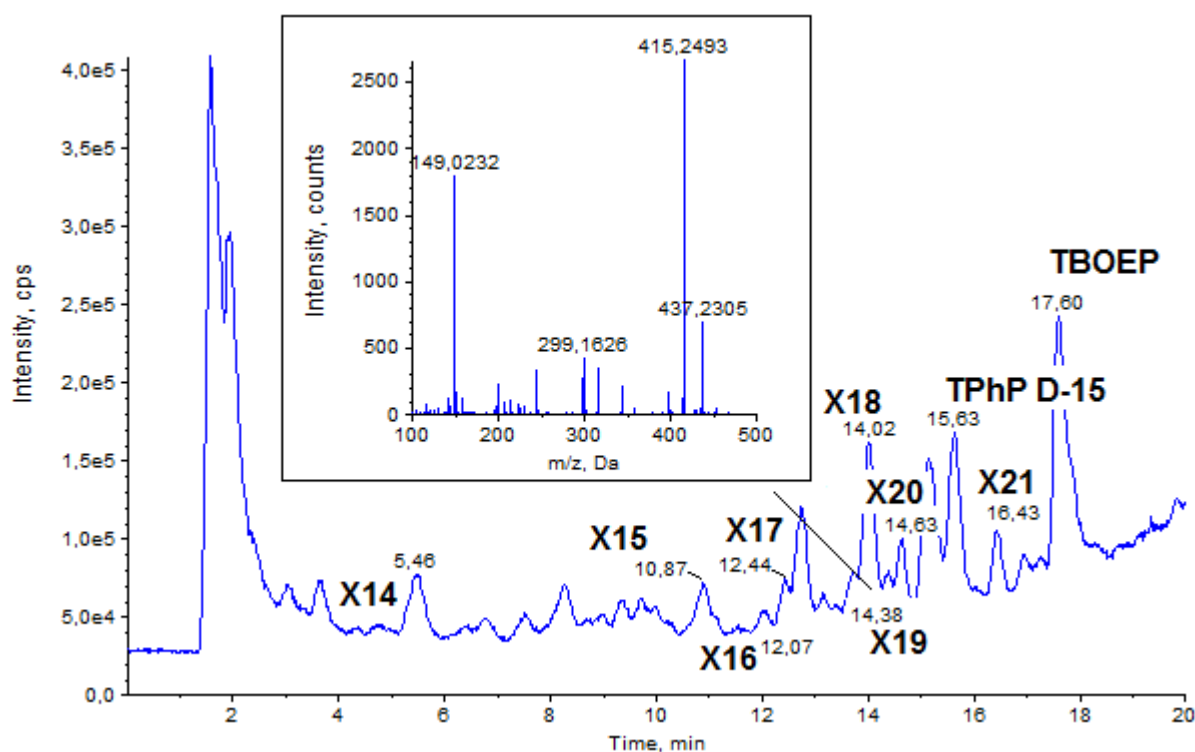


Figura 46. Cromatograma do composto TBOEP na degradação por UV/H₂O₂ no tempo 30 minutos e espectro de massa do intermediário X20.

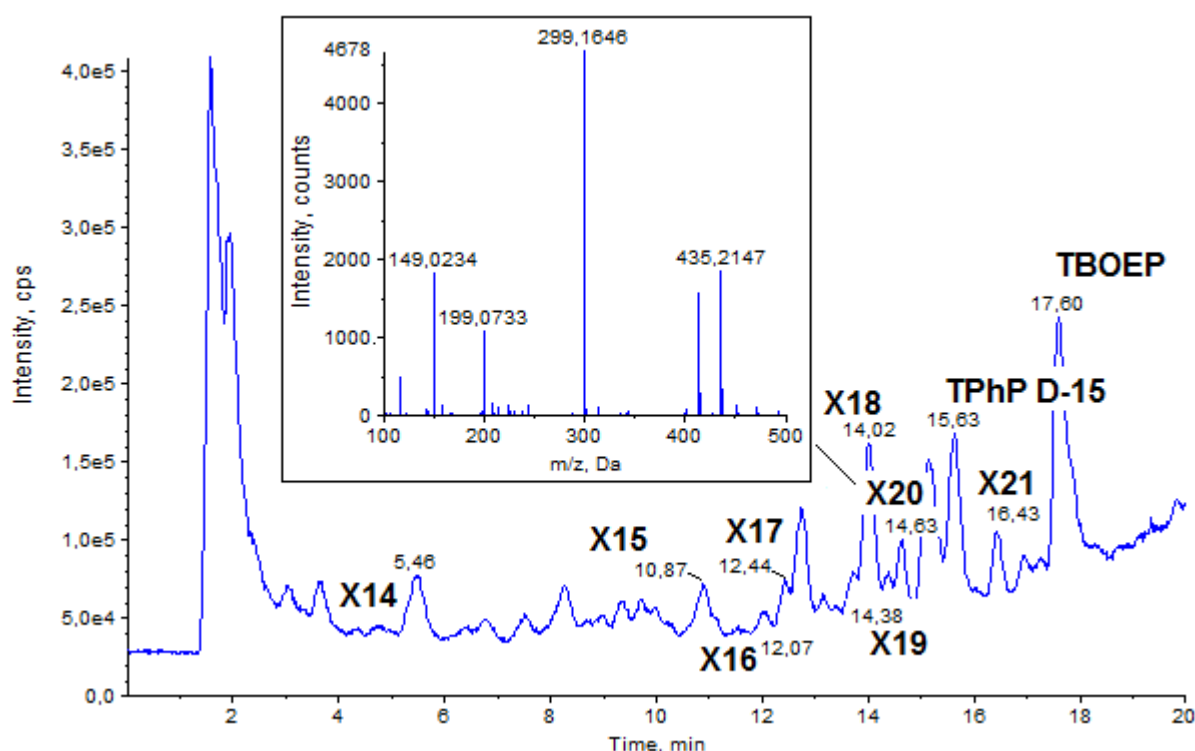


Figura 47. Cromatograma do composto TBOEP na degradação por UV/H₂O₂ no tempo 30 minutos e espectro de massa do intermediário X21.

