

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**FOTODEGRADAÇÃO DO CONTAMINANTE EMERGENTE 2-
(TIOCIANOMETILTIO) BENZOTIAZOL (TCMTB) POR MEIO DE FOTÓLISE
DIRETA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CRISLAINE FABIANA BERTOLDI

**Porto Alegre
2017**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**FOTODEGRADAÇÃO DO CONTAMINANTE EMERGENTE 2 -
(TIOCIANOMETILTIO) BENZOTIAZOL (TCMTB) POR MEIO DE FOTÓLISE
DIRETA**

CRISLAINE FABIANA BERTOLDI

Dissertação de mestrado apresentada
como requisito parcial para obtenção de
título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Pesquisa e
desenvolvimento de processos.

Orientadores:

Prof^a. Dr^a. Mariliz Gutterres Soares

Coorientadora

Prof^a. Dr^a. Andreia Neves Fernandes

**Porto Alegre
2017**

Agradecimentos

São muitas as pessoas as quais auxiliaram neste trabalho, assim aqui, expresso toda a minha gratidão por elas.

Aos meus pais e irmãs, os agradecimentos não cabem em palavras, pois foram eles quem me guiaram até aqui, me deram todo o suporte necessário, carinho, amor, confiança e por sempre acreditar em mim, amo muito todos vocês.

A minha orientadora, professora Mariliz Gutterres, pelos ensinamentos, por todo o carinho e dedicação de sempre, além da confiança depositada a todo momento.

A minha coorientadora, professora Andreia Fernandes, primeiramente por aceitar meu pedido de coorientação, além da incessante ajuda em todo o decorrer do trabalho, sem ela este trabalho não seria possível.

Aos meus amigos do LACOURO, que sempre foram muito prestativos e atenciosos, graças a eles foi possível absorver muito conhecimento.

Agradeço em especial, aos meus amigos Aline, Manoel e Santiago, pelas horas de descontração, compreensão e amizade, além do conhecimento compartilhado.

A minha grande amiga Anne, por todo o carinho sempre e pela presença, independente de onde esteja.

Ao Matheus, pela compreensão incondicional, carinho e amor em todos os momentos. Agradeço imensamente, também por ler todos os meus trabalhos e me ajudar sempre.

Resumo

Os contaminantes emergentes são considerados compostos onipresentes em águas, portanto investigar a degradação e comportamento dessas substâncias torna-se necessária, pois é reportado que estes compostos causam efeitos adversos em seres vivos. O composto 2-(tiocianometiltio) benzotiazol (TCMTB), considerado um contaminante emergente, é amplamente empregado na indústria do couro como biocida com a finalidade de inibir o desenvolvimento de microrganismos na pele. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho foi estudar a degradação do contaminante emergente TCMTB, por meio das técnicas de fotólise direta com radiação UV, radiação solar e oxidação com ozônio. Experimentos de fotólise direta do TCMTB, em soluções aquosas com diferentes concentrações, em efluente do processo de remolho e efluente simulado do remolho, foram conduzidos em reator com lâmpada de vapor de mercúrio (250 W). O teste de hidrólise foi realizado protegido da luz, a temperatura ambiente com diferentes concentrações do TCMTB para observar o comportamento do contaminante na ausência de luz. O maior coeficiente de absorção molar foi medido e identificado em 220 e 280 nm como 20489 e 11317 M⁻¹ cm⁻¹, respectivamente, para pH 5,0. Os resultados experimentais da fotodegradação mostraram que TCMTB foi rapidamente degradado por fotólise direta em soluções aquosas em 30 min de tratamento fotolítico. Os resultados do estudo do pH, demonstraram que pH interfere no processo fotoquímico, uma vez que em condições alcalinas o composto é mais estável e a taxa de fotodegradação diminui. Os ensaios com o efluente do processo de remolho mostraram que a degradação do TCMTB tem comportamento semelhante às soluções aquosas. O efluente simulado do remolho mostrou que uma alta concentração do contaminante leva a um maior tempo de irradiação de luz para a degradação. A aplicação de luz natural evidenciou degradação mais lenta, mas ainda assim, foi possível observar degradação de até 96% para a concentração de 6 mg L⁻¹ em 420 min. A utilização do oxidante ozônio como tratamento, alcançou 40% de remoção do contaminante em 30 min, assinalando a alta estabilidade do composto. Portanto, este trabalho aponta o potencial do uso de fotólise direta (luz

artificial), ou radiação solar (luz natural) para a degradação de contaminantes emergentes como o 2 (tiocianometiltio) benzotiazol (TCMTB).

Palavras-chaves: Contaminante Emergente. Fotodegradação. Fotólise Direta. Extração em Fase Sólida.

Abstract

Emerging contaminants are considered omnipresent compounds in water, thus investigate the degradation and behavior of these substances becomes necessary as it is reported that these compounds cause adverse effects on living beings. The 2- (thiocyanomethylthio) benzothiazole compound (TCMTB), considered an emerging contaminant, is widely used in the leather industry as a microbicide for the purpose of inhibiting the development of microorganisms in the skin and leather. In this context, the purpose of the present work was to study the degradation of the emerging contaminant TCMTB by direct photolysis with UV radiation, solar radiation and ozone. Experiments of direct photolysis of the TCMTB in aqueous solutions with different concentrations, in the effluent from the soaking process were conducted in a reactor with mercury vapor lamp (250 W). The hydrolysis test was performed protected from light at room temperature with different concentrations of TCMTB to observe the behavior of the contaminant in the absence of light. The highest molar absorption coefficient was measured and identified at 220 and 280 nm as 20489 and 11317 M⁻¹ cm⁻¹, respectively, at pH 5.0. The experimental results of photodegradation showed that TCMTB was rapidly degraded by direct photolysis in aqueous solutions in 30 min of photolytic treatment. The results of the pH study showed that pH interfered in the photochemical process, since under alkaline conditions the compound is more stable and the photodegradation rate decreases. Assays of the direct photolysis in effluent from the soaking process have shown that TCMTB degradation behaves similarly to aqueous solutions. The direct photolysis of the the simulated effluent from the soaking showed that a high concentration of the contaminant leads to a longer time of light irradiation for degradation. The application of natural light evidenced slower degradation, however, it was possible to observe degradation of up to 96% for the 6 mg L⁻¹ concentration with 420 min. The use of the ozone oxidant as a treatment, achieved 40% removal of the contaminant for 30 min of treatment, indicating the high stability of the compound. Therefore, this work highlights the potential of the use of direct photolysis (artificial light), or solar radiation (natural light) for the

degradation of emerging contaminants such as 2 (thiocyanomethylthio) benzothiazole (TCMTB).

Key words: Emerging Contaminant. Photodegradation. Direct Photolysis. Solid Phase Extraction.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos da Pesquisa.....	5
1.1.1 Objetivos Específicos	5
1.2 Estrutura do Trabalho.....	6
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 Contaminantes Emergentes	8
2.2 Degradação Fotoquímica de Contaminantes	11
2.2.1 Fotólise Direta	13
2.3 Indústria do Couro	17
2.3.1 Processamento do Couro.....	17
2.4 Biocida.....	21
2.4.1 Benzotiazol.....	21
2.5 Método e Determinação do TCMTB.....	26
2.5.1 Extração em Fase Sólida	27
2.5.2 Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	29
2.6. Histórico sobre Estudos com Biocidas e Tratamento de Efluentes de Curtume no LACOURO.....	32
PARTE EXPERIMENTAL	34
3.1 Reagentes Químicos	35
3.2 Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	35
3.3 Obtenção dos Efluentes de Processamento do Couro para os Experimentos de Extração e Fotólise.....	36
3.4 Desenvolvimento e Otimização do Sistema de Extração em Fase Sólida	38
3.4.1 Planejamento Experimental para Otimização das Variáveis de Operação para a SPE	40
3.6 Hidrólise do TCMTB em Solução Aquosa	42

3.7 Estimativa do Coeficiente de Absorção Molar do TCMTB.....	43
3.8 Degradação do TCMTB.....	44
3.8.1 Fotólise com Lâmpada de Mercúrio	44
3.8.2 Fotólise por Luz Solar.....	45
3.8.3 Degradação com Ozônio (O ₃)	46
3.9 Estudo Cinético	47
RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 Validação do Método Analítico	50
4.2 Desenvolvimento e Otimização do Sistema SPE	52
4.2.1 Planejamento Experimental Delineamento Composto Central Rotacional	52
4.2.2. Metodologia de Superfície de Resposta Aplicada para o Método de Extração em Fase Sólida	55
4.2.3. Estudo de Extração em Fase Sólida com as Variáveis Otimizadas	57
4.2.4 Estudo do Efeito da Matriz na Extração em Fase Sólida do TCMTB	58
4.2.5 Extração do TCMTB em Efluente do Processamento de Couro	59
4.3 Hidrólise do TCMTB em Solução Aquosa	61
4.4 Características Espectrofotométricas e Determinação do Coeficiente de Absorção Molar do TCMTB	64
4.5 Degradação do TCMTB via Fotólise Direta	66
4.5.1 Fotólise Direta em Soluções Aquosas.....	66
4.5.2. Fotólise Direta do Efluente do Processo de Remolho e Efluente Simulado do Processo de Remolho	71
4.5.3 Degradação com Fotólise Solar	74
4.6 Degradação com Ozônio (O ₃)	76
4.7 Estudo Cinético da Degradação do TCMTB.....	77
4.7.1 Cinética de Degradação por Fotólise Direta com Lâmpada de Mercúrio	77
4.7.2 Cinética de Degradação por Fotólise Solar	80
CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	82
TRABALHO FUTUROS	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

LISTA DE FIGURAS

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Figura 1. Espectro de radiação eletromagnético.	13
Figura 2. Estrutura química do grupo benzotiazol.	22
Figura 3. Estrutura química do composto 2 - (tiocianometiltio) benzotiazol (TCMTB).	23
Figura 4. Rota de degradação do TCMTB em sistema aquoso.	24
Figura 5. Faixa de aplicação da HPLC e GC para determinação de contaminantes emergentes baseados em suas propriedades físico-químicas.	30
Figura 6. Posição de alguns dos contaminantes orgânicos emergentes no diagrama de polaridade volatilidade.	30

PARTE EXPERIMENTAL

Figura 7. Sistema <i>manifold</i> acoplado a bomba a vácuo para SPE.	40
Figura 8. Sistema de fotólise direta utilizado na degradação do TCMTB.	45
Figura 9. Fotólise solar do TCMTB em concentrações de 6,0 (a) ; 30 (b) e 60 mg L ⁻¹ (c)	46
Figura 10. Ilustração do experimento de degradação com O ₃	47

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 11. Curva de calibração do método empregado no HPLC para a determinação do TCMTB com R ² = 0,99.	51
Figura 12. Cromatograma do padrão analítico TCMTB (15,0 mg L ⁻¹) obtido para o método cromatográfico empregado com LD = 1 mg L ⁻¹	51
Figura 13. Gráfico de Pareto mostrando os efeitos dos fatores estudados no CCD sobre a variável de resposta, extração do TCMTB. (L) corresponde ao efeito linear e (Q) ao efeito quadrático.	55
Figura 14. Superfície de resposta do efeito do volume de solvente e do volume de amostra na resposta extração.	56

Figura 15. Valores previstos <i>versus</i> os resultados experimentais correspondentes da SPE.....	57
Figura 16. Hidrólise do TCMTB para as concentrações analisadas em pH natural..	63
Figura 17. Hidrólise do TCMTB para as concentrações analisadas em pH 2,0 e 8,0.	63
Figura 18. Espectro de absorção UV-Vis do TCMTB em função do pH (TCMTB = 10 mg L ⁻¹)......	65
Figura 19. Coeficiente de absorção molar de TCMTB em solução aquosa a pH 2,0 - 10,0.	66
Figura 20. Espectro de emissão da lâmpada de mercúrio de alta pressão.	68
Figura 21. Fotodegradação das soluções com várias concentrações de TCMTB ao longo do tempo de irradiação com lâmpada de mercúrio.....	70
Figura 22. Fotodegradação do TCMTB em pH 2,0, 8,0 e natural.....	71
Figura 23. Fotólise direta do (a) efluente do processo de remolho e (b) efluente simulado do processo de remolho ao longo do tempo de irradiação com lâmpada de mercúrio.	73
Figura 24. Degradação de soluções de TCMTB por irradiação solar ao longo do período de exposição.	75
Figura 25. Degradação de soluções de TCMTB com oxidante ozônio ao longo do período de exposição ao O ₃	77
Figura 26. Cinética de degradação do TCMTB (a) no efluente de escala de laboratório e (b) efluente simulado.	79
Figura 27. Cinética de degradação do TCMTB por fotólise solar.	81

LISTA DE TABELAS

Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica

Tabela 1. Exemplos de ocorrência de contaminantes emergentes no mundo em amostras de água superficial.....	10
Tabela 2. Principais processos e produtos utilizados no processamento do couro. .	20
Tabela 3. Propriedades físico-químicas do biocida 2-(tiocianometiltio) benzotiazol.	25
Tabela 4. Guia geral para seleção de fase sólida e eluente, empregando amostras orgânicas contendo analitos com massas molares inferiores a aproximadamente 2000 daltons.....	28

PARTE EXPERIMENTAL

Tabela 5. Formulação do processo de ribeira curtimento em escala piloto de laboratório. Quantidades relacionadas à massa da pele.....	37
Tabela 6. Valores reais das variáveis do CCD e seus respectivos níveis codificados na SPE do TCMTB.....	41
Tabela 7. Planejamento delineamento composto central rotacional CCD aplicado para a SPE do TCMTB.....	41

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 8. Equação da curva analítica, coeficientes de determinação (R^2), limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ), obtidos para o método cromatográfico empregado no HPLC para o TCMTB em 280 nm.	50
Tabela 9. Resultados da extração do TCMTB pela técnica de extração em fase sólida observados para os experimentos do planejamento CCD.	53
Tabela 10. ANOVA do planejamento delineamento composto central rotacional.	54
Tabela 11. Extração do TCMTB nas etapas do processamento da pele.	61
Tabela 12. Parâmetros cinéticos da degradação fotoquímica de soluções de TCMTB por fotólise direta com lâmpada de UV.	79

Tabela 13. Parâmetros cinéticos da degradação fotoquímica TCMTB por fotólise solar.	81
---	----

LISTA DE EQUAÇÕES

Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica

Equação 1 Fotólise.....	31
Equação 2 Fotólise.....	31

Parte Experimental

Equação 3 Recuperação na SPE.....	57
Equação 4. Coeficiente de absorção molar.....	58
Equação 5. Cinética de primeira ordem.....	62
Equação 6. Meia vida de cinética de primeira ordem.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS

ANOVA – Análise de variância, do inglês “Analysis of Variance”

BT – Benzotiazol

CCD - Composto central rotacional

CE – Contaminante emergente

HLB – Hydrophilic-Lipophilic Balance

HPLC – Cromatografia em fase líquida de alta eficiência

HOBT – 2-hidroxibenzotiazol

LACOURO – Laboratório de estudos em couro e meio ambiente

LAS – Sulfonato de alquilbenzeno linear

LEE – Extração líquido-líquido

MBT – 2-mercaptobenzotiazol

MSiBT – 2-(Metilsulfinil) benzotiazol

MSoBT – 2-(metilsulfonil) benzotiazol

MTBT – 2-(metiltio) benzotiazol

RSM – Metodologia de superfície de resposta.

SBSE – extração sortiva em barra magnética

SPE – Extração em fase sólida

SPME – Micro extração em fase sólida

TCMTB – 2-(tiocianometiltio) benzotiazol

UV - Ultravioleta

Capítulo I

INTRODUÇÃO

A urbanização desenfreada e a expansão dos sistemas urbanos de abastecimento de água e saneamento contribuem para a crescente demanda de água em escala mundial. Além disso, em escala global, estimativas indicam que mais de 80% das águas residuais, não recebem tratamento adequado e são descartadas nos corpos receptores. Neste contexto, a qualidade da água disponível está diretamente ligada ao fornecimento à população, uma vez que, sua poluição acarreta em problemas para os seres vivos e ao meio ambiente (Xagorarakis e Kuo, 2008; UN WWAP, 2017a).

A composição da água pode variar dependendo da quantidade de contaminantes liberados pelas fontes domésticas, industriais e comerciais. Estas fontes descartam inúmeras substâncias, dentre elas substâncias perigosas, dentre elas os contaminantes emergentes (CE) que mesmo em baixas concentrações causam impacto ao ecossistema a longo prazo (FISCHER et al., 2017; UN WWAP, 2017b).

Os contaminantes emergentes são definidos como produtos químicos, sintéticos (do inglês, *man-made compounds*) ou naturais (hormônios secretados por invertebrados e vertebrados) que foram detectados, ou há suspeita de estarem presentes no meio ambiente (GUTTERRES; AQUIM, 2013; LOPEZ et al., 2015). Estes contaminantes não possuem monitoramento e intervenções legislativas para regular sua presença no ambiente e seus comportamentos adversos e efeitos (eco)

toxicológicos não são bem compreendidos. (FISCHER et al., 2017; GEISSEN et al., 2015; MURGOLO et al., 2017). Os contaminantes emergentes incluem os fármacos, produtos de higiene pessoal, pesticidas, biocidas, surfactantes, etc (Bilae e Dezotti, 2006; Gutterres e Aquim, 2013; Koumaki et al., 2015; Dimpe e Nomngongo, 2016).

Dentre os compostos mencionados acima, substâncias do grupo químico benzotiazol, vêm sendo considerados como CE (FELIS; SOCHACKI; MAGIERA, 2016; JOVER; MATAMOROS; BAYONA, 2009; KOSCHORRECK, 2016; NAWROCKI et al., 2005). Estudos indicam que compostos deste grupo foram encontrados no meio ambiente, como em rios, água potável e água subterrânea (CÉSPEDES et al., 2006; FRIES; GOCHT; ORG KLASMEIER, 2011; KOSCHORRECK, 2016; NAWROCKI et al., 2005). Além disso, é destacado que a remoção destes contaminantes é dificultada por processos convencionais em estações de tratamento de efluentes (KLOEPFER; JEKEL; REEMTSMA, 2005; REEMTSMA et al., 2006), devido à sua baixa concentração e à sua natureza química (KLOEPFER; JEKEL; REEMTSMA, 2005). Deste modo, a permanência destas substâncias nos efluentes pode acarretar no aumento da sua concentração no sistema ambiental e, conseqüentemente, tornando-se um risco para os organismos vivos (TREMBLAY et al., 2011). Assim, torna-se importante a obtenção de informações sobre a degradação destas substâncias no ambiente.

Dentre esta classe de compostos, o 2-(tiocianometiltio) benzotiazol (TMCTB) é um composto químico derivado do grupo benzotiazol, amplamente empregado como biocida nas indústrias de couro e aditivos de vulcanização devido às suas propriedades físicas e estrutura química (ANDREOZZI; CAPRIO; MAROTTA, 2001; FELIS; SOCHACKI; MAGIERA, 2016; FONTOURA et al., 2016a). Na indústria de couro, o TCMTB também é empregado como substituto para os compostos fenóis clorados, como o pentaclorofenol (PCP) banido devido a sua alta toxicidade e difícil remoção do sistema ambiental (FIEHN; REEMTSMA; JEKEL, 1994; KENNEDY, 1986; NAWROCKI et al., 2005).

A indústria coureira no Brasil é assinalada como um importante setor na economia, estando o país em quarto lugar no *ranking* mundial de produção de couro. Além disso, também é considerada uma indústria com alto potencial poluidor devido à complexidade do processo, o qual pode ser dividido em três grandes etapas,

denominados ribeira, curtimento e acabamento, os quais são subdivididos em várias etapas (MELLA; GLANERT; GUTTERRES, 2015).

Entre as etapas anteriormente citadas, o TCMTB pode ser aplicado no remolho (um dos estágios da ribeira), no píquel e/ou no curtimento (Bryant et al., 2011; Fontoura e Gutterres, 2015), com o objetivo de prevenir o desenvolvimento de microrganismos, principalmente em tempos prolongados de espera antes das operações de secagem. A proliferação de microrganismos conduz a características indesejáveis ao couro, como manchas pigmentadas, defeitos, superfície rugosa e diminuição da resistência físico-mecânica, afetando diretamente as propriedades finais do produto.

Neste contexto, devido a gama de produtos químicos aplicados no processamento do couro na indústria, uma grande quantidade de resíduos / efluentes sólidos e líquidos são gerados (COOPER; GUTTERRES; MARCILIO, 2011; GUTTERRES; MELLA, 2015). Dentre as técnicas de tratamento de efluentes, com o objetivo de melhorar a eficiência destes, técnicas de degradação fotoquímica vêm sendo empregadas como pré ou pós-tratamento dos efluentes (BRIENZA et al., 2016; FILIPE et al., 2013; RUEDA-MÁRQUEZ et al., 2015). Esta técnica favorece a degradação dos substratos e facilita a eliminação de compostos tóxicos mesmo que em baixas concentrações (MIKSCH et al., 2015).

Entre os processos de degradação fotoquímica, destaca-se a fotólise direta, um método baseado na irradiação de luz na matriz aquosa contendo o contaminante (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; WRIGHT, H. B.; CAIRNS, 1998). A fotólise direta é possível quando o composto absorve a luz nos comprimentos de onda presentes na luz irradiada, assim ocorre, conseqüentemente, a cisão homolítica, na qual, cada componente orgânico pode ter um mecanismo de degradação, resultando em diferentes fotoprodutos durante o processo fotolítico (KOUMAKI et al., 2015; LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; LUTTERBECK et al., 2016; PARSONS, 2004; PRADOS-JOYA et al., 2011).

A fotólise é uma rota de transformação importante para vários contaminantes orgânicos e tem recebido atenção em muitas pesquisas. Estudos relatam tratamento com fotólise em inúmeras matrizes, tais como águas superficiais, soluções padrões aquosas, água e esgoto (CARLSON et al., 2015; RUSSO et al., 2016; YANG et al., 2016). Além disso, é relatado que a técnica de fotólise é eficiente para eliminar os

derivados do grupo benzotiazol (BAHNMÜLLER et al., 2015; FELIS; SOCHACKI; MAGIERA, 2016), porém na literatura há poucos trabalhos sobre a degradação do TCMTB utilizando esta técnica. Além da fotodegradação, alguns compostos químicos na água podem ser afetados por reações de hidrólise e este papel da hidrólise não é normalmente esclarecido (KOUMAKI et al., 2015).

Diante destes aspectos, neste trabalho buscou-se investigar a degradação do biocida 2 (tiocianometiltio) benzotiazol (TCMTB), amplamente empregado na preservação de peles e couros na indústria coureira. Deste modo, foram realizados experimentos aplicando o processo fotolítico como técnica para a degradação do contaminante em soluções aquosas, em efluente do processo de remolho e efluente simulado do processo de remolho.

1.1 Objetivos da Pesquisa

Este trabalho de dissertação de mestrado tem como objetivo principal estudar a degradação do biocida 2 (tiocianometiltio) benzotiazol (TCMTB) pela técnica de fotólise direta com lâmpada de mercúrio.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Determinar o coeficiente de absorção molar do contaminante estudado para avaliar seu potencial de degradação por fotólise direta;
- Estudar a hidrólise do TCMTB e seu comportamento frente a condições ácida e alcalinas;
- Estudar e otimizar o processo de extração em fase sólida (SPE), realizando um planejamento composto central rotacional com análise de superfície de resposta e realizar a extração em fase sólida do TCMTB em efluente de escala laboratorial;
- Estudar a degradação do biocida 2 (tiocianometiltio) benzotiazol (TCMTB), por meio do processo de fotólise direta em solução aquosa, em efluente de escala laboratorial e em efluente simulado;
- Realizar estudos com a fotólise solar a fim de comparação com a fotólise direta com radiação UV;
- Avaliar técnica de degradação com ozônio a fim de comparação com a fotólise direta;
- Estudar parâmetros cinéticos dos processos de degradação pesquisados.

1.2 Estrutura do Trabalho

O presente trabalho está estruturado em 5 capítulos.

Capítulo I – Introdução: neste capítulo está uma breve introdução sobre o tema do trabalho, são estabelecidos os objetivos da pesquisa e a estruturação do trabalho.

Capítulo II – Revisão bibliográfica: neste capítulo é fornecido um embasamento teórico dos temas abordados no trabalho de pesquisa.

Capítulo III – Materiais e métodos: neste capítulo são descritos os métodos e os materiais utilizados para possibilitar o trabalho.

Capítulo IV – Resultados e discussão: neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Capítulo V – Conclusões: neste capítulo serão apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado o conteúdo teórico sobre os temas abordados no trabalho de pesquisa. Inicialmente é dada ênfase aos contaminantes emergentes e a sua classificação. Em seguida, é fornecido um embasamento teórico sobre a degradação fotoquímica e o processo de fotólise. Também é feita uma abordagem sobre a indústria do couro, o processo de curtimento e os produtos aplicados. Em seguida, é realizado um apanhado teórico sobre os biocidas aplicados na indústria do couro e mais detalhadamente sobre características do composto TCMTB. Por fim, são abordados os temas para preparo de amostra, em especial a técnica de extração em fase sólida e cromatografia em fase líquida de alta eficiência.

2.1 Contaminantes Emergentes

A preocupação pública e científica em relação às possíveis desvantagens do uso de alguns produtos químicos foi debatida no livro publicado “*Silent Spring*” de Rachel Carson (CARSON, 1988). Neste livro foram documentados os efeitos prejudiciais sobre o meio ambiente (estudo realizado em aves) pelo uso descontrolado de pesticidas. Anos à frente, dentro deste contexto, o livro “*Our Stolen Future*” indica que alguns produtos químicos podem apresentar atividade endócrina disruptiva (COLBORN; DUMANOSKI; MYERS, 1996).

Recentemente, um dos principais focos de pesquisas ambientais se refere a estudos e investigações sobre os contaminantes emergentes (CE), os quais representam um grande desafio aos ambientalistas e agências governamentais, devido a grande quantidade de compostos, níveis de detecção baixa, ampla disseminação e potencialidade tóxica. Os contaminantes emergentes são definidos como produtos químicos sintéticos ou naturais que não são monitorados no ambiente ou que ainda não possuem legislação regulatória. Entretanto, estes contaminantes têm potencial para penetrar no ambiente e causar risco à saúde humana e ao meio ambiente (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE, 2011; GEISSEN et al., 2015; PETROVIC, 2003).

Segundo a NORMAN (*Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances*) (2017), mais de 1000 compostos foram classificados como substâncias emergentes, assim a falta de conhecimento sobre o seu comportamento no meio ambiente e a deficiência de técnicas analíticas e de amostragem dificulta o seu tratamento (MAGI et al., 2012). Como risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente pode-se citar a disfunção do sistema endócrino e reprodutivo dos humanos e animais, distúrbios metabólicos, incidência de neoplasias malignas, como também a indução de bactérias mais resistentes (GRAZIELI; DA SILVA; COLLINS, 2011; SIDDIQUE; KUBWABO; HARRIS, 2016).

Ao contrário dos contaminantes orgânicos persistentes (POP), os CE não necessitam persistir no meio ambiente para causar efeitos negativos, isso se deve a entrada intermitente dessas substâncias no meio (BARCELÓ, 2003). Esta

contaminação pode ser resultado da descarga de efluentes industriais, do descarte de resíduos hospitalares para sistemas de esgoto, liberação da agricultura, liberação direta para águas através de lavagem e excreção humana na forma metabolizada ou não metabolizada. Uma vez, lançadas estas substâncias nos corpos receptores, na rede de esgotos e/ou no solo, levam a contaminação dos mananciais superficiais e lençóis freáticos, por infiltrações (GRAZIELI; DA SILVA; COLLINS, 2011; RICHARDSON; KIMURA, 2016a).

O lançamento destes contaminantes para o meio ambiente também pode ser consequência da sua incompleta remoção nos tratamentos nas indústrias ou esgotos (BOLONG et al., 2009; RICHARDSON; KIMURA, 2016a; SAUVÉ; DESROSIERS, 2014). As concentrações geralmente encontradas para estes contaminantes no sistema ambiental são da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015). A baixa concentração destes compostos pode levar a subestimar os impactos ambientais causados por sua presença. Além disso, é reportado que alguns compostos orgânicos são fortemente persistentes nas águas. Por outro lado, processos fotodegradativos e hidrolíticos podem ocorrer com alguns contaminantes sob condições naturais, como a radiação solar. Entretanto, as rotas de degradação e seus efeitos causados são pouco conhecidas.

Dentre o grupo contaminante emergente estão incluídos: biocidas, pesticidas, compostos desreguladores endócrinos, produtos farmacêuticos, produtos de cuidado pessoais, surfactantes, plastificantes, entre outros (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011; HUTZINGER; BARCELO; KOSTIANOY, 2008; UN WWAP, 2017b). A **Tabela 1** mostra exemplos da ocorrência de contaminantes emergentes em águas.

Na literatura, são encontrados muitos estudos sobre contaminantes emergentes. Dentre estas pesquisas, são relacionados assuntos como a degradação, presença no meio ambiente e efeitos causados nos seres vivos (BOLONG et al., 2009; NORVILL; SHILTON; GUIEYSSE, 2016; PETROVIC et al., 2016; RICHARDSON; KIMURA, 2016a, 2016b, 2017; ROCA, 2016; RODRIGUEZ et al., 2017; SIDDIQUE; KUBWABO; HARRIS, 2016; UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY - USGC, 2017).

Tabela 1. Exemplos de ocorrência de contaminantes emergentes no mundo em amostras de água superficial.

Contaminante	Aplicação	Concentração	Referência	Corpo d'água	Local
Cafeína	Estimulante	0.14 ng L ⁻¹	Mediterranean et al., 2017	Mar	Itália
		100 – 1000 ng L ⁻¹	Machado et al., 2016	Água tratada e Rio	Brasil (RS)
LAS	Surfactante	37.4 µg·L ⁻¹	Corada-Fernández et al., 2017	Rio	Espanha
Ibuprofeno	Antiinflamatório	6540, 27 ng L ⁻¹	Corada-Fernández et al., 2017	Rio	Espanha
Diuron	Herbicida	108 ng L ⁻¹	Campos-Mañas et al., 2017	Água tratada	Espanha
Atrazina	Herbicida	270 ng L ⁻¹	Glassmeyer et al., 2016	Água tratada	Estados Unidos
Carbamazepina	anticonvulsante	586 ng L ⁻¹	Glassmeyer et al., 2017	Água tratada	Estados Unidos
Estradiol	Hormônio	720 ng L ⁻¹	Comtois-Marotte et al., 2017a	Rio	Canadá
Bisfenol-A	Plastificante	1.37 - 39.86 µg L ⁻¹	Sergio et al., 2016	Lagoa	Brasil-RJ
Diclofenaco	antiinflamatório	44 – 263 µg L ⁻¹	Cabeza et al., 2012	Lençol freático	Espanha

Neste contexto, devido à crescente preocupação com a qualidade de água distribuída a população, estudos têm relatado a remoção de contaminantes emergentes por diferentes tratamentos, como: tratamento biológico (GHATTAS et al., 2017; ROSAL et al., 2010), fotocátalise (BLETSOU et al., 2015; MURGOLO et

al., 2017), fotólise solar ou com lâmpada de radiação ultravioleta (UV) (BAHNMÜLLER et al., 2015; BENITEZ et al., 2013; KOUMAKI et al., 2015; MATAMOROS; RODRÍGUEZ; ALBAIGÉS, 2016), tratamento oxidativo avançado (ESTRADA-ARRIAGA et al., 2016; HUTZINGER; BARCELO; KOSTIANOY, 2008; RICHARDSON; KIMURA, 2016a), membranas de filtração, nanofiltração, ultrafiltração e osmose reversa (HUTZINGER; BARCELO; KOSTIANOY, 2008; ROSAL et al., 2010; UN WWAP, 2017b).

No Brasil, a ocorrência de contaminantes emergentes em águas se dá principalmente pelo descarte de esgoto bruto em corpos receptores. Conseqüentemente, por se tratar de estudos recentes, há carência sobre a informação destas substâncias em águas brasileiras (SODRÉ et al., 2010). Uma vez que, os tratamentos convencionais empregados às estações de tratamento de esgoto urbano brasileiro e efluentes industriais são ineficientes e desatualizados para a total remoção dos contaminantes emergentes (BERGAMASCO et al., 2011; DURIGAN; VAZ; PERALTA-ZAMORA, 2012).

Frente a este cenário, é muito importante que estudos sobre o comportamento de tais contaminantes sejam desenvolvidos. Estes estudos devem contemplar as interações do contaminante com a matriz em que está presente, interações estas que dependem principalmente da sua natureza química e físico-química. Além disso, estudos sobre a sua degradabilidade, tanto química, fotoquímica ou biológica necessitam ser desenvolvidos. Sendo assim, já é sabido, que pesquisas com esta magnitude demandam tempo e recursos econômicos, pois carecem de desenvolvimento de métodos analíticos para sua determinação, incluindo métodos de extração e pré-concentração da amostra (CANELA; FOSTIER; GRASSI, 2017).

2.2 Degradação Fotoquímica de Contaminantes

A fotoquímica estuda as reações que ocorrem a partir de estados eletrônicos excitados de moléculas, como resultado da interação destas com a radiação UV. Este processo envolve a interpretação da formação de fotoprodutos, bem como a sua caracterização e identificação (ROHATGI-MUKERJEE, 1978). A interação da radiação UV ou UV-visível com a matéria, isto é, átomos ou moléculas, entre os orbitais atômicos e moleculares promove a mudança de um elétron do seu estado fundamental para seu estado eletronicamente excitado, que posteriormente poderá sofrer uma transformação química até formar um produto estável ou formar um produto químico intermediário. A transição de elétrons é resultado da ressonância. Este processo é o primeiro passo que ocorre em um evento fotoquímico, chamado absorção (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; OPPENLÄNDER, 2003).

Muitos estudos vêm sendo realizados para melhorar a compreensão dos processos empregando radiação UV em tratamento e remoção de compostos orgânicos. Entretanto, pesquisas mais detalhadas sobre a identificação e caracterização dos fotoprodutos formados durante o tratamento fotolítico são necessárias devido à possibilidade de formação de subprodutos de maior toxicidade que os compostos iniciais (PRADOS-JOYA et al., 2011).

Para que uma reação fotoquímica ocorra é necessário que uma molécula absorva radiação em um comprimento de onda específico. Em matrizes aquosas a fotodegradação de um contaminante pode ocorrer por meio de dois processos fotoquímicos: fotólise direta e fotólise indireta (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). No Brasil, estudos relacionando processos fotoquímicos têm aumentado nos últimos 40 anos. Estes estudos incorporam ramos das áreas de fotodegradação, fotocatalise, fotoeletroquímica, processos avançados de oxidação, etc. Além disso, abrangem desde conteúdos de compreensão básica para o entendimento e comportamento da matéria, como a aplicação física de tais processos (NEUMANN; SCHMITT, 2017).

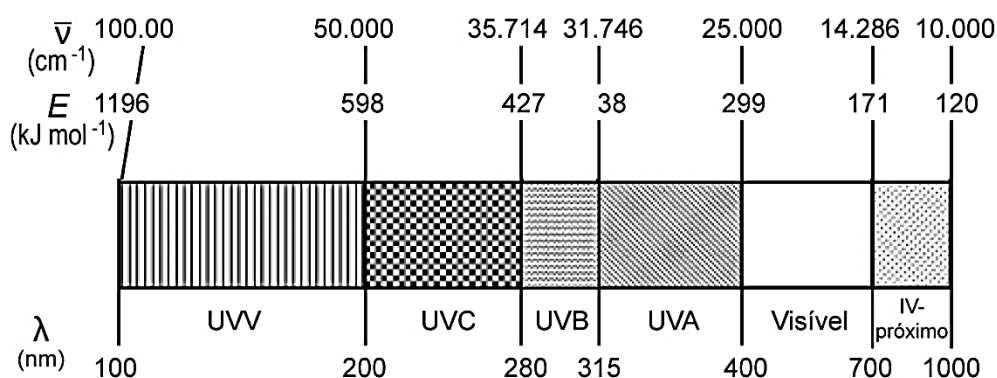
Neste contexto, para melhorar a eficiência das plantas de tratamento de efluentes na indústria, a degradação fotoquímica vem sendo utilizada como pré ou pós tratamento (BRIENZA et al., 2016; FILIPE et al., 2013; MIKSCH et al., 2015). Esses processos favorecem a degradação dos contaminantes e facilitam sua eliminação mesmo em baixas concentrações. Além disso, o processo de

fotodegradação possui vantagens como: simplicidade, mineralização total ou parcial de contaminantes, aplicação em vários compostos, geração de produtos que são mais facilmente degradados, entre outros (OPPENLÄNDER, 2003; PARSONS, 2004).

2.2.1 Fotólise Direta

A fotólise direta baseia-se na irradiação de raios UV na matriz aquosa contendo o contaminante, a qual se estende entre 200 e 400 nm no espectro eletromagnético. A radiação UV está compreendida entre a luz visível e os raios-X, podendo ser dividida entre UV – vácuo (100 – 200 nm), UVC (200 – 280 nm), UVB (280 – 315 nm) e UVA (315 – 400) (PARSONS, 2004). A **Figura 1**, demonstra o espectro eletromagnético de 100 a 1000 nm (PHILLIPS, 1983). A luz ultravioleta pode ser usada para iniciar muitas reações químicas envolvendo a oxidação de grupos funcionais específicos ou em casos especiais, para a degradação de compostos.

Figura 1. Espectro de radiação eletromagnético.



Os aspectos quantitativos da absorção de luz na solução por um constituinte são expressos pela lei de *Lambert-Beer*. Segundo a lei, a luz absorvida por uma

molécula é proporcional ao número de moléculas constituintes no composto que absorvem radiação. As características do espectro de absorção dependem da estrutura molecular do absorvente e das interações entre esse composto e o solvente.

A maioria dos absorvedores de luz UV contém ligações duplas ou ligações duplas conjugadas, envolvendo átomos de carbono, nitrogênio ou oxigênio, e são caracterizadas por possuírem elétrons pi (π) desemparelhados. Estas características tornam os compostos propensos a absorverem radiação UV (fotólise direta) ou a reagirem com espécies fotossensibilizadoras capazes de induzir a fotodegradação dos compostos em matrizes aquosas (fotólise indireta) (BOREEN; ARNOLD; MCNEILL, 2003). Muitos contaminantes ambientais possuem grupos cromóforos (grupos funcionais com absorção característica na região do ultra-violeta ou do visível) ligados a sua estrutura, incluindo alcanos, compostos aromáticos e heterocíclicos, aldeídos, cetonas, etc. (PARSONS, 2004). Contaminantes orgânicos são altamente absorvedores de luz, entretanto, como a concentração destes compostos no meio ambiente é pequena, quando comparada à matéria orgânica e constituintes inorgânicos presente no meio, a porção de luz absorvida é muito baixa. Neste caso, pode ocorrer uma competição pela luz UV incidida no tratamento.

Atualmente, a maioria dos tratamentos aplicados nas indústrias são métodos convencionais, entretanto, devido a crescente complexidade na composição dos efluentes industriais a aplicação destes tratamentos pode ser ineficaz para a remoção de determinados contaminantes (GEISSEN et al., 2015).

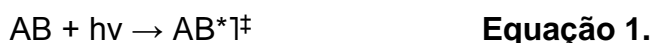
Malouki e colaboradores (2004), empregaram lâmpada de mercúrio de alta pressão para a fotólise do 2-mercaptobenzotiazol, no qual, concluíram que este composto é altamente fotoreativo, podendo sofrer reações durante a degradação originando outros compostos. Jin e colaboradores (2017) aplicaram fotólise direta para estudar a degradação da oxitetraciclina, estudando fatores como concentração e pH. Salgado e colaboradores (2013), estudaram a fotodegradação dos fármacos diclofenaco, atenolol e cetoprofeno. De La Cruz e colaboradores (2012) realizaram o estudo com várias classes de contaminantes emergentes, dentre eles: antibióticos, analgésicos, biocidas, herbicidas.

2.2.1.1 Fundamentos de Processos Fotolíticos

Os processos fotolíticos podem ser classificados em duas categorias: processos primários e secundários. Nos processos primários ocorre o efeito imediato da luz na molécula absorvente, ou seja, inativação por meio de processos físicos como fluorescência, emissão de calor, transferência de energia ou a transformação da molécula em novos compostos. Os processos secundários são as reações das moléculas, átomos ou radicais produzidos pelo processo primário (LEEMING, 1973). Este último processo inclui:

- a) A colisão entre moléculas excitadas e outras moléculas, podendo resultar em transferência de energia causando reação química;
- b) Átomos ou radicais produzidos no processo primário podem reagir para gerar produtos estáveis;
- c) As moléculas excitadas podem reagir diretamente com outras moléculas no sistema para formar outros produtos.

Simplificando, na fotólise, primeiramente ocorre a absorção do fóton de luz pelo composto, demonstrado na **Equação 1**.



Onde a molécula AB absorve um fóton de energia de luz denotado por $h\nu$, gerando o estado eletronicamente excitado de alta energia AB^* , que pode não ser estável (AB^*1^\ddagger). Conseqüentemente, AB^* pode retornar ao seu estado fundamental por processos físicos (fluorescência, fosforescência, ou desativação através da transferência de energia para outras moléculas), ou por reações químicas (reagir diretamente com outra molécula, ionizar ou fotodissociar) (PARSONS, 2004). Como segunda etapa, ocorre a cisão homolítica, que corresponde à etapa predominante do processo fotolítico (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993) (**Equação 2**).



A fotodissociação pode ocorrer quando a energia de excitação (E_{hv}) (combinada com excesso de energia vibratória/rotacional já presente em AB) for maior ou igual à energia de dissociação da ligação A-B, que corresponde as energias em que ocorrem as transições eletrônicas. Este fator depende do comprimento de onda, temperatura e pressão (SWARTZ, 2002). Assim, cada molécula está associada a uma energia correspondente ao comprimento de onda na qual ocorre a clivagem da ligação.

Na fotólise direta, a taxa de degradação da reação de um contaminante dependerá do rendimento quântico ($\Phi_{(\lambda)}$). Enquanto a fotólise indireta conduz à transformação de contaminantes por transferência de energia ou por reações químicas com espécies transitórias formadas pela presença de luz, tais como radicais hidroxila ($\cdot OH$), oxigênio singleto (1O_2) e estados excitados da matéria orgânica natural ($^3MON^*$). Estas espécies são responsáveis pela degradação do contaminante em solução (KOUMAKI et al., 2015; LUTTERBECK et al., 2016; PRADOS-JOYA et al., 2011).

O coeficiente de absorção molar (ϵ) ($M^{-1} cm^{-1}$) é um parâmetro importante nos processos fotoquímicos, pois é uma medida da probabilidade de que a interação de luz com a molécula resulte em um evento de absorção de luz. Em síntese, o ϵ é a quantidade de radiação absorvida pela substância em um determinado comprimento de onda (λ). Este parâmetro depende do comprimento de onda, solvente, pH e da estrutura química da molécula (PARSONS, 2004). Sendo assim, o rendimento quântico e os coeficientes de absorção molar do contaminante, são alguns dos critérios importantes a serem considerados ao abordar os estudos de viabilidade relativos à implementação de sistemas utilizando UV.

Em geral, a baixa eficiência da fotodissociação de compostos orgânicos por meio do processo de absorção de luz limita a aplicação da fotólise em escala industrial, quando comparada a processos com uso de agentes oxidantes ($\cdot OH$). Processos envolvendo a ação de agentes oxidantes não requerem que o composto absorva a radiação incidente (DENG; ZHAO, 2015). Entretanto, há casos em que o contaminante absorve significativamente radiação UV, assim a fotólise, para estes

compostos, torna-se uma rota alternativa para a sua degradação em escala industrial (PARSONS, 2004).

2.3 Indústria do Couro

A indústria coureira é um setor de grande importância no cenário econômico brasileiro, sendo que neste ano, de janeiro a abril, foram exportados cerca de 68 milhões de metros quadrados de couro brasileiro, uma alta de 0,8% em relação ao mesmo período do ano passado, tendo China, Itália e Estados Unidos da América como seus principais compradores (CICB, 2017). Entre os estados que possuem maior contribuição no setor coureiro, segundo dados estatísticos do Relatório de Exportações Brasileiras de couros e peles de abril de 2017, encontram-se o Rio Grande do Sul (19,1%), São Paulo (18,9%), Goiás (15,8%), Paraná (12,1%) e Bahia (7,2%) (CICB, 2017). Embora, esta indústria seja apontada como grande poluidora, é importante ressaltar que a indústria coureira utiliza um subproduto da indústria frigorífica, assim, esta prática descarta a preocupação da disposição da grande quantidade de pele gerada nos abatedouros.

Por outro lado, esta indústria é apontada como grande poluidora do meio ambiente, pela elevada quantidade de resíduos sólidos e efluentes líquidos gerados. Estes efluentes possuem elevado potencial de contaminação, devido à alta carga orgânica e de contaminantes associados aos produtos químicos aplicados durante o processamento do couro (COOPER; GUTTERRES; MARCILIO, 2011; GOMES; PICCIN; GUTTERRES, 2016; GUTTERRES; MELLA, 2015; KINDLEIN JÚNIOR; CÂNDIDO; GUANABARA, 2008).

2.3.1 Processamento do Couro

O processamento do couro tem por objetivo transformar a pele animal suscetível a deterioração, em um material resistente denominado couro. O processo pode ser dividido em três fases principais de operações de processamento: ribeira, curtimento e acabamento.

3.3.1.1 Ribeira

Na fase de ribeira são realizadas operações em meio aquoso que visam à limpeza e preparação das peles para o curtimento. Durante o processo, são realizadas operações mecânicas responsáveis pela remoção das impurezas e dos produtos químicos aplicados, assim, conseqüentemente, a pele estará preparada e reagirá corretamente com os agentes curtentes nas etapas subsequentes. Esta etapa é subdividida em: bater sal e pré-remolho, pré-descarne, remolho, depilação e caleiro, descarne e divisão, desencalagem, purga e, por fim, píquel.

2.3.1.2 Curtimento

Nesta etapa, ocorre a transformação das peles, pré-tratadas na ribeira, em couro. Este processo se dá pela ação de agentes curtentes aplicados na pele, os quais reagem às fibras colágenas, reticulando as cadeias da proteína e conseqüentemente, estabilizando o material, o qual se torna química, mecânica e termicamente estável. Os principais produtos aplicados nesta etapa são os sais de cromo (curtimento mineral, produzindo couro denominado *wet-blue*), os quais possuem maior eficiência e são amplamente empregados e também taninos vegetais e sintéticos (curtimento vegetal).

2.3.1.1 Acabamento

Neste estágio, o couro recebe os tratamentos necessários para melhorar e/ou conferir suas características (como cor, maciez e firmeza) com o objetivo de atender às especificações finais do produto para cada artefato em específico. Este passo é composto por operações de acabamento molhado (desacidulação, recurtimento, tingimento e engraxe), pré-acabamento (amaciamiento) e acabamento (aplicação de produtos poliméricos, formando filmes sobre o couro).

A **Tabela 2** apresenta os principais produtos químicos utilizados e sua funcionalidade em cada etapa do processamento do couro (ribeira, curtimento e acabamento), baseados em estudos realizados por Benvenuti (2015), Fontoura (2013), entre outros.

Tabela 2. Principais processos e produtos utilizados no processamento do couro.

Etapa	Finalidade	Produtos Utilizados
Conservação	Evitar a decomposição das peles	Sal e agentes conservantes, como biocidas e fungicidas
Remolho	Repor às peles o teor de água eliminado durante a conservação	Sais, álcalis, ácidos, tensoativos, enzimas, biocidas*
Depilação e caleiro	Remover epiderme juntamente com pelos, lã e outros materiais queratinosos da pele	Cal, sulfeto de sódio, aminas, enzimas
Desencalagem	Eliminar a cal adicionada na etapa de caleiro e ajustar o pH para a purga	Sais amoniacais, bissulfito de sódio, ácidos fracos, desencalantes especiais
Purga	Etapa enzimática de limpeza da pele e remoção final da epiderme	Enzimas pancreáticas e microbianas
Píquel	Desidratar, acidificar a pele e cessar a atividade enzimática	Sal (cloreto de sódio), ácidos, usualmente, sulfúrico e fórmico e biocidas*
Curtimento	Atribuir à pele estabilidade química, térmica e mecânica, transformando-a em couro	Curtes minerais (sais de cromo principalmente) e curtes orgânicos (principalmente taninos vegetais e sintéticos), reguladores de pH
Desacidulação	Neutralizar parte da acidez presente no couro	Bicarbonato de sódio, formiato de sódio, taninos neutralizantes
Recurtimento	Conferir propriedades químicas e físico-mecânicas ao couro	Sais de Cr, Al, Zr, taninos vegetais e sintéticos, e resinas
Tingimento	Conferir cor	Corantes, dispersantes e igualizantes químicos ácidos para a fixação do corante
Engraxe	Lubrificar as fibras, conferir maciez ao couro, impermeabilizar	Óleos, agentes tensoativos e ácido fórmico para fixação

Fonte: Bertoldi et al., 2017.

*Biocida estudado no processo.

2.4 Biocida

Um biocida é definido como uma substância química com atividades antissépticas, desinfetante e/ou preservativa, destinada a destruir, dissuadir, tornar inofensivo ou exercer um efeito de controle sobre qualquer organismo prejudicial por meios químicos ou biológicos. Os tipos de biocidas são: inseticidas, desinfetantes, conservantes, avicidas, moluscicidas, piscicidas, algacida, rodenticidas e acaricidas (MCDONNELL; RUSSELL, 1999). Estes biocidas são comumente aplicados na indústria, agricultura e em áreas urbanas.

Os biocidas, em altas concentrações, atuam em diversos alvos em células biológicas, podendo ser muito mais seletivos, atuando em alvos específicos, em baixas concentrações (RUSSEL, 2003). Os biocidas têm recebido a atenção por serem considerados contaminantes emergentes, principalmente pelo fato de serem empregados diariamente em processos industriais, como princípios ativos de produtos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal (CHEN et al., 2012b).

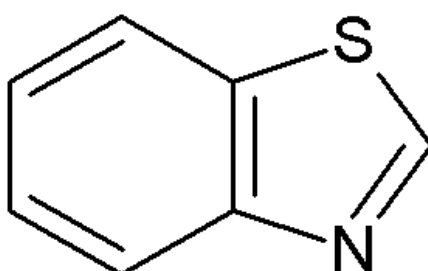
Na indústria do couro são empregados biocidas com o objetivo de proteger o couro processado ou durante as etapas molhadas, contra o desenvolvimento de microrganismos. Dentre os biocidas, estão os biocidas dos grupos químicos fenólico e heterocíclico. O 2-(tiocianometiltio) benzotiazol (TCMTB), é um biocida pertencente ao grupo heterocíclico, amplamente aplicado no processamento do couro. Este composto é derivado do grupo químico benzotiazol.

2.4.1 Benzotiazol

Benzotiazóis (BTH) são um grupo de compostos usualmente empregados na indústria da construção, como inibidores de corrosão. São aplicados também como biocidas e herbicidas e na indústria de borrachas com objetivo de acelerar o processo de vulcanização (BAHNMÜLLER et al., 2015; LOI et al., 2013). Possuem um papel importante na indústria química e também várias aplicações biologicamente ativas na indústria farmacêutica, como antimicrobiano (RAJEEVA B.;

SRINIVASULU; SHANTAKUMAR S. M., 2009), anticâncer (KASHIYAMA et al., 1999; KOK et al., 2008), antidiabético (SU et al., 2006) e antibacteriano (MO et al., 2009; PRAJAPATI et al., 2014). A estrutura química dos compostos BTH consiste em um anel de 1,3-tiazol de 5 membros ligados a um anel de benzeno por uma ligação simples C-C (**Figura 2**).

Figura 2. Estrutura química do grupo benzotiazol.



Vários processos são utilizados como rota de síntese para compostos da classe benzotiazol, por exemplo, reações de condensação, ciclização, rotas utilizando bromo como catalisador, entre outros (PRAJAPATI et al., 2014).

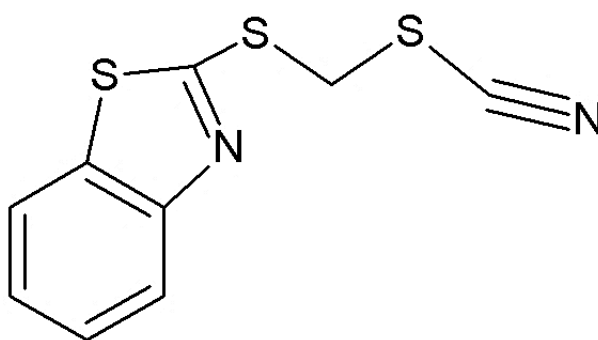
É importante ressaltar que este grupo de substâncias é portanto atualmente como contaminante emergente onipresente na matriz hídrica ambiental (RICHARDSON; KIMURA, 2016a). Várias classes de compostos do grupo benzotiazol foram encontradas no meio ambiente, como em rios, água potável e em lenções freáticos (CÉSPEDES et al., 2006; FRIES; GOCHT; ORG KLASMEIER, 2011; KIROUNANI-HARANI, 2003; NAWROCKI et al., 2005). Além disso, a remoção destes compostos é dificultada por processos convencionais em estações de tratamento de efluentes (KLOEPFER; JEKEL; REEMTSMA, 2005; REEMTSMA et al., 2006), devido à sua baixa concentração e resistência à sua natureza química (KLOEPFER; JEKEL; REEMTSMA, 2005). Isto leva ao aumento da concentração no sistema ambiental, tornando-se conseqüentemente um perigo para os organismos vivos (TREMBLAY et al., 2011), pois estes compostos demonstraram efeitos biológicos quando submetidos a testes de toxicidade aguda (AVAGYAN et al., 2015). Assim, informações sobre a degradação destes contaminantes no ambiente é

importante para compreender o comportamento e permanência no sistema ambiental.

- Composto 2-(Tiocianometiltio) Benzotiazol

O composto químico 2-(tiocianometiltio) benzotiazol (TMCTB) (**Figura 3**), foi desenvolvido e estudado por Daniel e Swan (1987) por sua atividade antifúngica. Este composto é usualmente empregado como biocida na conservação de couro (FIEHN; REEMTSMA; JEKEL, 1994; FONT et al., 2013; TUMIRAH et al., 2012), conservação de madeira (HINOJOSA; WRÓBEL; WRÓBEL, 2002) e conservação de polpa e papel (MENESES; ARGUELHO; ALVES, 2005). O TCMTB tem sido utilizado na indústria como uma alternativa na substituição de compostos clorofenólicos, como o pentaclorofenol (PCP), banido por sua elevada toxicidade e persistência no meio ambiente (FIEHN; REEMTSMA; JEKEL, 1994; FONTOURA et al., 2016b; FONTOURA; GUTTERRES, 2015; KENNEDY, 1986; NAWROCKI et al., 2005).

Figura 3. Estrutura química do composto 2 - (tiocianometiltio) benzotiazol (TCMTB).

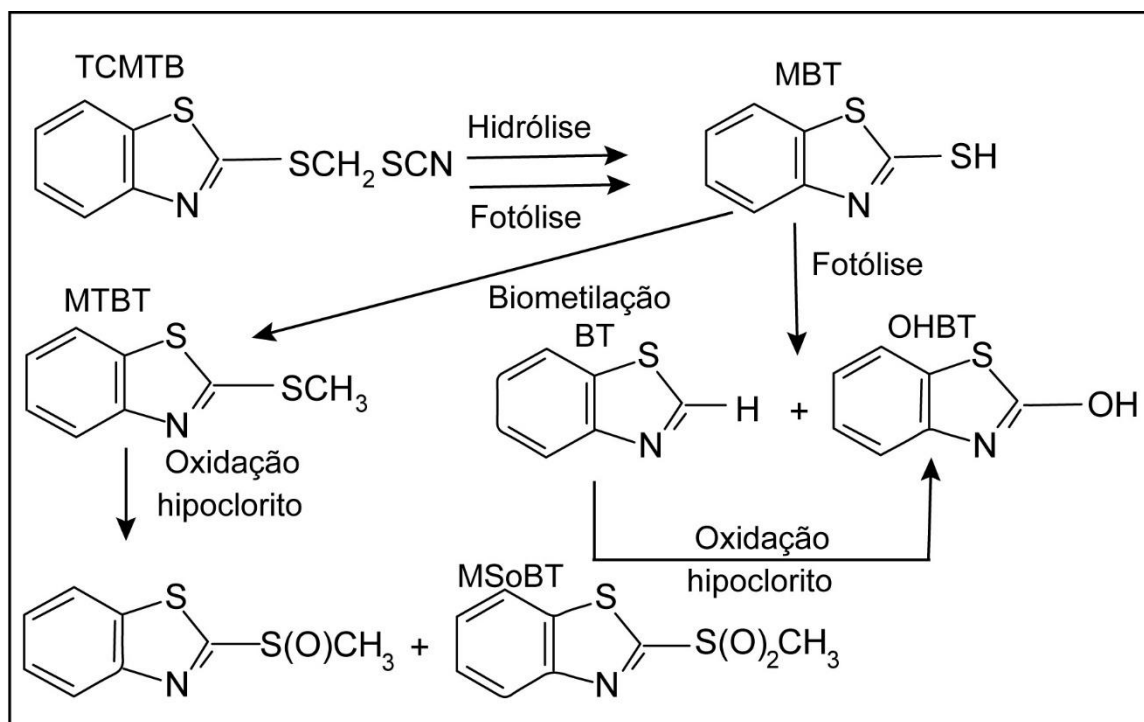


Devido à baixa solubilidade em água (KIROUNANI-HARANI, 2003), sua obtenção se dá pela mistura de emulsificantes (nonifenoletoxilato e alquil - benzeno - sulfato de cálcio) e solventes orgânicos (dimetil sulfóxido, dimetilformamida e xileno) (HINOJOSA; WRÓBEL; WRÓBEL, 2002). Estudos reportam que o biocida é estável

em pH 5,0, mas em condições alcalinas, (pH 7,0 e 9,0) sua hidrólise é acelerada (NAWROCKI et al., 2005). Esta degradação em pH elevado pode ser favorecida pelo aumento da temperatura e presença de sulfetos (HINOJOSA; WRÓBEL; WRÓBEL, 2002). Também é mencionado na literatura, a capacidade de degradação do TCMTB por meio de fotólise, sendo esta a melhor rota para a degradação do composto (BROWNLEE et al., 1992; KIROUNANI-HARANI, 2003).

Assim, com base em estudos anteriores, uma via parcial foi formulada por Brownlee et. al para a degradação do TCMTB via fotólise (BROWNLEE et al., 1992; KIROUNANI-HARANI, 2003) (**Figura 4**). A fotólise do TCMTB leva ao composto majoritário 2-mercaptobenzotiazol (MBT), este subproduto pode degradar para benzotiazol (BT) e 2-hidroxibenzotiazol (HOBT) ou ser submetido à degradação por biometilação para 2-(metiltio) benzotiazol (MTBT). MTBT pode sofrer oxidação por hipoclorito para seus subprodutos 2-(metilsulfinil) benzotiazol (MSiBT) e 2-(metilsulfonil) benzotiazol (MSoBT).

Figura 4. Rota de degradação do TCMTB em sistema aquoso.



(Fonte: Brownlee et al., 1992).

Alguns autores estudando o comportamento de benzotiazóis também evidenciaram o produto de transformação do TCMTB em MTB. Além disso, constataram que o MTBT é um produto recalcitrante e de difícil remoção por sistemas biológicos de tratamento de água (KLOEPFER; JEKEL; REEMTSMA, 2005; REEMTSMA et al., 2006). Sendo assim, compostos do grupo benzotiazol foram encontrados em vários sistemas ambientais aquáticos, pois mesmo em baixas concentrações, estes compostos permanecem no sistema devido a sua elevada recalcitrância (BESTER, 2006).

Algumas propriedades físico-químicas, como solubilidade em água, coeficiente de partição entre água e octanol (K_{ow}) são muito importantes para compreender o comportamento desses compostos no meio ambiente. Assim, substâncias com $K_{ow} > 3,0$ podem ser consideradas relativamente persistentes em ambientes aquáticos (CASTRO; WESTPHAL; FILLMANN, 2011; HINOJOSA; WRÓBEL; WRÓBEL, 2002). Na **Tabela 3**, são apresentadas as propriedades físico-químicas do biocida TCMTB estudado neste trabalho.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas do biocida 2-(tiocianometiltio) benzotiazol.

Sigla	Fórmula Molecular	Massa Molar (g mol⁻¹)	Solubilidade em água a 25 °C (mg L⁻¹)	K_{ow}
TCMTB	C ₉ H ₆ N ₂ S ₃	238,35	45,0	3,30

2.4.2 Determinação e Quantificação de Benzotiazóis

A maioria dos compostos do grupo benzotiazóis são polares e termicamente instáveis, dificultando sua identificação por meio de cromatografia em fase gasosa, além de muitas vezes precisar de derivatização previamente à análise (DANIELS; SWAN, 1987; KLOEPFER; JEKEL; REEMTSMA, 2004). Assim, a utilização da cromatografia em fase líquida é mais favorecida (ASIMAKOPOULOS et al., 2013; NAWROCKI et al., 2005; PARBERY; TAYLOR, 1989). Na literatura, a técnica de cromatografia líquida é a mais empregada para a determinação do TCMTB,

utilizando acetonitrila e água como solventes para a fase móvel (BROWNLEE et al., 1992; DE WEVER; VERACHTERT, 1997; KENNEDY, 1986; PARBERY; TAYLOR, 1989).

Além das técnicas de determinação dos compostos, é de suma importância a extração e concentração destas substâncias para garantir os melhores resultados. Assim, vários métodos são desenvolvidos a fim de diminuir interferências, aumentar a frequência analítica de análises e diminuir custos do processo. Deste modo, é reportado que para amostras líquidas, a extração em fase sólida (SPE) é a mais indicada para a compostos hidrofílicos (CHEN et al., 2012b).

Segundo estudos realizados por diversos autores, a técnica de extração em fase sólida juntamente com a cromatografia em fase líquida são as mais empregadas para a determinação e quantificação dos compostos do grupo benzotiazol, mais especificamente o TCMTB e derivados (BROWNLEE et al., 1992; FERRER; BARCELÓ, 1999; FIEHN; REEMTSMA; JEKEL, 1994; FONT et al., 2011, 2013; KENNEDY, 1986; KLOEPFER; JEKEL; REEMTSMA, 2004; NAWROCKI et al., 2005; TUMIRAH et al., 2012; VAN LEERDAM et al., 2009).

2.5 Método e Determinação do TCMTB

A análise direta de contaminantes emergentes em matrizes complexas é dificultada, pois em algumas amostras eles estão presentes em concentrações muito baixas (FARRÉ et al., 2010), sendo assim é importante o procedimento de preparo de amostra antecedendo a análise instrumental. A preparação da amostra pode incluir filtração, ajuste do pH, extração, limpeza e procedimentos de pré-concentração para assegurar que os analitos sejam encontrados a um nível de concentração adequado para análise (DIMPE; NOMNGONGO, 2016).

Dentre as principais técnicas de extração normalmente utilizadas para isolar e concentrar analitos destacam-se: a micro extração em fase sólida (SPME, do inglês *Solid Phase Microextraction*), a extração líquido-líquido (LLE, do inglês *Liquid-Liquid extraction*), a extração sortiva em barra magnética (SBSE, do inglês *Stir Bar Sorptive Extraction*), a microextração líquido- líquido dispersiva (DLLME, do inglês

Dispersive Liquid-Liquid Extraction) e a extração em fase sólida (SPE, do inglês *Solid Phase Extraction*), sendo a SPE a técnica mais empregada para tal finalidade (GRAZIELI; DA SILVA; COLLINS, 2011; SOUZA CALDAS et al., 2011).

2.5.1 Extração em Fase Sólida

A extração em fase sólida é uma das técnicas de preparação de amostras, mais empregadas para extração e pré-concentração de amostras (PADRÓN et al., 2014; TANKIEWICZ; FENIK; BIZIUK, 2011; ZULOAGA et al., 2012). Esta técnica foi desenvolvida pela primeira vez na década de 1980 e, desde então, provou ser a ferramenta mais eficiente para o isolamento e a purificação da análise de compostos (ERGER; SCHMIDT, 2014). As principais vantagens da técnica de extração em fase sólida podem ser citadas como: simplicidade, alta seletividade, rapidez e uso de diferentes adsorventes. Estes últimos incluem adsorventes poliméricos com equilíbrio hidrofóbico-hidrofílico (HLB) de fase inversa, sílica modificada com alquilo (fase não polar C-18), adsorventes de impressão molecular e outros (DIMPE; NOMNGONGO, 2016). Enquanto a fase sólida é considerada uma fase estacionária, a fase líquida é a amostra onde se encontram os analitos de interesse. A fase sólida corresponde a enchimentos sólidos devidamente confinados em cartuchos (TANKIEWICZ; FENIK; BIZIUK, 2011).

As etapas da extração resumem-se na ativação do adsorvente, percolação da amostra/adsorção dos analitos no adsorvente, eliminação dos interferentes da matriz (*clean up*), eluição dos analitos e posterior concentração do composto de interesse. Dentre estes aspectos, os fatores como a quantidade de adsorvente, volume de amostra, volume de solvente para a ativação, acondicionamento do cartucho e eluição dos analitos devem ser estudados previamente (SOUZA CALDAS et al., 2011).

A seleção da fase sólida adequada para realizar a SPE é muito importante, pois caso a fase sólida não seja eficiente na separação dos analitos e dos interferentes, o resultado pode ser falso. Portanto, os critérios para a escolha da fase estacionária deve considerar fatores como a estrutura química do analito, às

propriedades do sorvente e a composição da matriz (JARDIM, 2010). Assim, na **Tabela 4** é demonstrado um guia para a seleção do adsorvente e eluente para os diferentes tipos de analitos e matrizes ao qual será feita a extração do composto.

Tabela 4. Guia geral para seleção de fase sólida e eluente, empregando amostras orgânicas contendo analitos com massas molares inferiores a aproximadamente 2000 daltons.

Tipo de Matriz	Adsorvente	Mecanismo	Tipo de Analito grupos	Eluente do Analito
Soluções polares (tampão aquoso) Solventes	C ₁₈ , C ₈ , C ₂ , cicloexil, fenil, cianopropil, poli- mérico	Apolar (fase reversa) partição e adsorção polar	Grupos funcionais apolares como alquilas e aromáticos	Solventes polares como metanol, acetonitrila e água com pH ajustado
solventes apolares, óleos	Sílica, diol, ciano, aminopropil, diamino	Polar (fase normal) partição e adsorção	grupos funcionais polares como aminas e hidroxilas	solventes apolares como hexano e diclorometano
aquosa, força iônica baixa	forte (ácido sulfônico) ou fraco (ácido carbo- xílico)	Troca catiônica	grupos funcionais carregados positivamente como aminas	tampão como acetato, citrato e fosfato
aquosa, força iônica baixa	forte (tetra alquilamônio) ou fraco (amino)	Troca aniônica	grupos funcionais carregados negativamente como ácidos orgânicos	tampão como fosfato e acetato

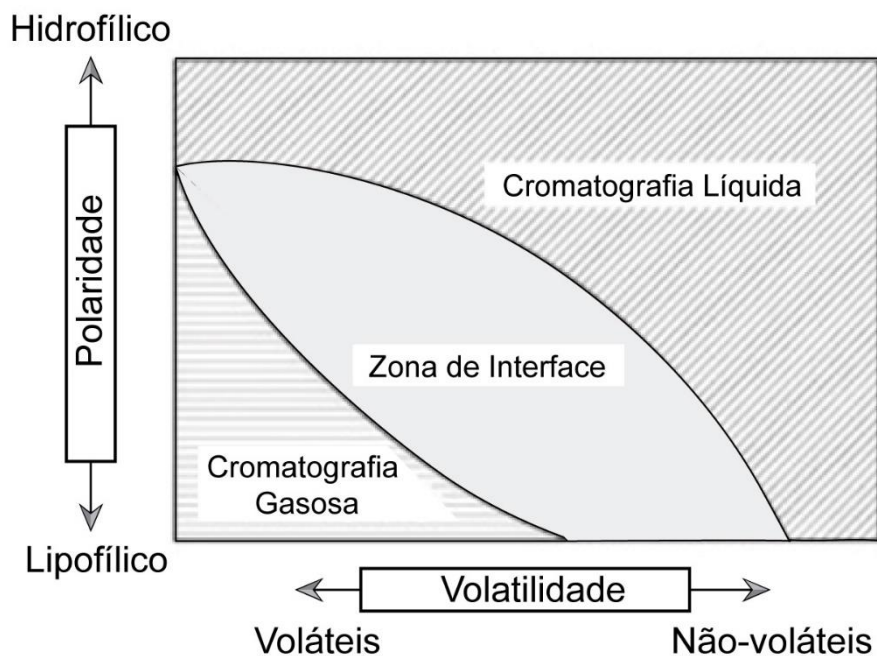
Fonte: Jardim, 2010)

2.5.2 Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Cromatografia em fase líquida de alta eficiência é um tipo de cromatografia líquida que emprega pequenas colunas recheadas de materiais especialmente preparados e uma fase móvel, que é eluída sob altas pressões. Solventes líquidos (fase móvel) transportam os analitos através de uma coluna cromatográfica, onde ocorre a separação pelas diferenças de afinidade dos analitos com a fase estacionária. Em um único processo, pode-se separar uma mistura em seus componentes individuais e, simultaneamente, determinar a concentração de cada componente (GRAZIELI; DA SILVA; COLLINS, 2011). Esta técnica possibilita detectar um gama de substâncias e analisar traços de compostos em matrizes complexas.

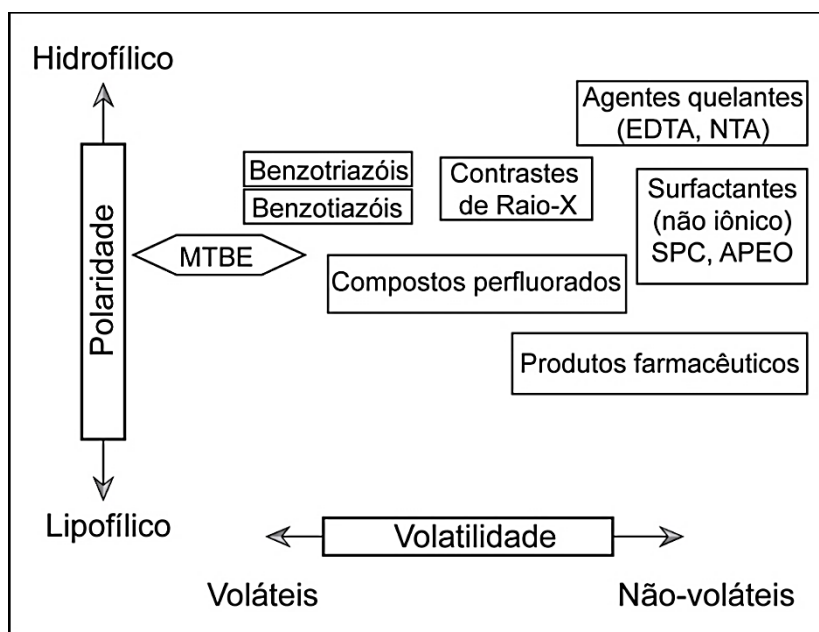
Na **Figura 5**, está representado um esquema para o emprego e determinação de compostos orgânicos com a técnica de cromatografia em fase líquida, na qual pode ser visualizado que contaminantes voláteis e semivoláteis, não polares/lipofílicos são frequentemente separados por cromatografia em fase gasosa. Complementando o esquema da **Figura 5**, a **Figura 6** demonstra a posição de alguns contaminantes ao que se refere a polaridade e volatilidade, onde é possível visualizar o grupo benzotiazol na região de instabilidade térmica, explicando sua dificuldade de identificação por cromatografia em fase gasosa (GIGER, 2009).

Figura 5. Faixa de aplicação da HPLC e GC para determinação de contaminantes emergentes baseados em suas propriedades físico-químicas.



Fonte: Giger, 2009

Figura 6. Posição de alguns dos contaminantes orgânicos emergentes no diagrama de polaridade volatilidade.



Fonte: Gilger, 2009.

2.6. Histórico sobre Estudos com Biocidas e Tratamento de Efluentes de Curtume no LACOURO

O Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) tem um grupo que possui pesquisas na área ambiental, o qual inclui desenvolvimento e otimização de pesquisas e processos focados na indústria coureira. Dentro destes aspectos, é atuante na área de tratamento de efluentes, de resíduos líquidos e sólidos, com o objetivo de minimizar os impactos ambientais. Assim, devido ao grande número de estudos realizados na área, o grupo possui destaque nacional e internacional neste segmento de pesquisa.

No LACOURO, muitos trabalhos foram e são desenvolvidos direcionados a tratamento e reuso da água, bem como o aperfeiçoamento das etapas da produção de couro. Estes trabalhos incluem o estudo de tratamento de efluentes aplicando tratamento físico-químico, avaliação e remoção de cromo (III) de banhos residuais de curtimento (MELLA, 2013), tratamento biológico com aplicação de fungos para a descoloração de efluentes oriundos das etapas de acabamento/tingimento (ORTIZ-MONSALVE et al., 2017) e adsorção de corantes por meio de resíduos sólidos do processo (pelo) (Mella et al., 2017). Recentemente, estudos têm sido realizados na aplicação de processos associados como coagulação/floculação juntamente com tratamento oxidativo aplicando ozônio para tratamento de efluentes (MELLA et al., 2017b). No laboratório, também estão sendo feitos estudos por meio do tratamento de efluentes empregando microalgas para remoção de nutrientes, como fósforo e nitrogênio, elementos responsáveis pela eutrofização de meios aquáticos (FONTOURA; ROLIM; GUTTERRES, 2016).

Neste contexto, embora o presente trabalho seja o primeiro do grupo a realizar estudos sobre a degradação de contaminantes emergentes, já foram realizados trabalhos que enfatizam a problemática do uso de algumas substâncias perigosas na indústria do couro (FUCK, W. F.; GUTTERRES, 2008). Assim, alguns destes trabalhos auxiliaram quanto a alguns fundamentos teóricos e práticos no desenvolver do presente estudo. Ao que se refere ao estudo sobre o TCMTB, foram realizados estudos referente ao desempenho do biocida durante as etapas do

processamento das peles (FONTOURA et al., 2016a, 2016b; FONTOURA; GUTTERRES, 2015).

Capítulo III

PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo descreve a parte experimental realizada no trabalho. Primeiramente, foi estudada a hidrólise do TCMTB, em seguida estudou-se a fotólise do contaminante em soluções aquosas com diferentes concentrações, em efluente do processo de remolho em escala laboratorial e efluente simulado do processo de remolho. Após foi testada a extração do composto por meio da técnica de extração em fase sólida (SPE), incluindo o estudo da otimização das variáveis de operação realizado por meio de um planejamento experimental de delineamento composto central rotacional (CCD) e metodologia de superfície de resposta (RSM).

3.1 Reagentes Químicos

Padrão analítico do 2-(tiocianometiltio) benzotiazol (TCMTB, 99%) foi comprado da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). O biocida comercial, 2-(tiocianometiltio) benzotiazol, utilizado neste estudo, foi doado pelo Laboratório Buckman (São Paulo, Brasil), com pureza de 33%. Acetonitrila grau HPLC (ACN, purity 99.9%) foi adquirido por J. T. Baker (Mexico). Água ultrapura foi produzida por sistema ultrapurificador de água “*Master System MS 2000*” (Gehaka).

Para os ensaios de fotólise, foram empregadas soluções preparadas por meio do biocida comercial, já a curva analítica foi preparada com o padrão analítico do TCMTB. Destaca-se que o microbicida comercial é formulado com emulsificante devido a baixa solubilidade do TCMTB em água, (45 mg L⁻¹). Assim, primeiramente foram preparadas soluções estoques do biocida em acetonitrila grau HPLC e em seguida foram feitas as diluições necessárias para obter as concentrações desejadas em cada experimento. Ácido fosfórico (H₃PO₄; 85%) foi utilizado para alcançar o pH desejado para a fase móvel (4,5 – 5,0). Todas as soluções foram estocadas em frascos âmbar e refrigeradas.

3.2 Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

A separação, detecção e quantificação do biocida TCMTB nos ensaios de fotólise foram realizadas por meio de cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC), empregando-se o cromatógrafo modelo Agilent 1260 system (*Agilent Technologies*, USA) acoplado a um detector de arranjo de diodos (PDA). A separação cromatográfica foi executada utilizando-se coluna C18 *Zorbax Eclipse Plus* (4.6 mm x 250 mm, 5 µm) (*Agilent Technologies*, USA). A análise foi realizada em sistema gradiente utilizando-se água Milli – Q (solvente A) e acetonitrila (solvente B), ambos acidificados com ácido fosfórico em pH 4,5 – 5,0. As condições gradientes empregadas foram de 6 min com 60% de solvente B, aumentando-se

linearmente para 95% de solvente B durante 9 min, com tempo total de 15 min para cada corrida no equipamento. A vazão empregada foi de 1 mL min⁻¹ com temperatura da coluna em 30°C e volume de injeção de 20 µL. Previamente às injeções no cromatógrafo, todas amostras foram filtradas com membrana de *nylon* 45 µm. Estas condições foram selecionadas e adaptadas após estudos experimentais e por meio de achados na literatura (FONT et al., 2011, 2013; HINOJOSA; WRÓBEL; WRÓBEL, 2002; TUMIRAH et al., 2012), sendo possível detectar o biocida no comprimento de onda de 280 nm.

As curvas de calibração para análise do TCMTB por HPLC foram realizadas em 6 níveis de concentração de 5,0; 10; 15; 30, 50 e 70 mg L⁻¹ em triplicata. As curvas foram ajustadas a uma função linear, obtendo coeficientes de correlação (R²) superiores a 0,99. O limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foram calculados com auxílio das planilhas de validação obtidas por Ribeiro et. al (ALVES DE LIMA RIBEIRO et al., 2008)

3.3 Obtenção dos Efluentes de Processamento do Couro para os Experimentos de Extração e Fotólise

A realização dos experimentos de processamento do couro foi feita visando à produção dos efluentes para tratamento com fotólise e extração do TCMTB. A formulação empregada para o processo de ribeira e curtimento encontra-se na **Tabela 5**. Destaca-se o emprego do biocida nas etapas de remolho (**Efluente 1**) e na etapa de curtimento (**Efluente 4**).

A formulação seguida no processo é baseada no uso de produtos em quantidades habitualmente empregadas na indústria do couro. Na formulação, é apresentada a sequência dos processos de ribeira e curtimento, assim como as percentagens em relação à massa de pele salgada, utilizadas para calcular as quantidades dos produtos químicos e água adicionados, como também cada controle do processo.

Tabela 5. Formulação do processo de ribeira curtimento em escala piloto de laboratório. Quantidades relacionadas à massa da pele.

Etapas	Produto	Quantidade (%) *	Controle		
Lavagem	Água	200	Rodar 15 min - esgotar o banho	EFLUENTE 1	EFLUENTE 5
	Água Carbonato de sódio	200 0,3	15 min – esgotar		
Remolho	Eusapon	0,5	60 min – esgotar	EFLUENTE 2	
	TCMTB	0,13			
Depilação e caleiro	Água	100	60 min	EFLUENTE 3	
	Cal	1,0			
	Molescal L-ND	0,6			
	Eusapon L-DE ou BRN	0,08	90 min verificar soltura do pelo (raspar o pelo)		
	Sulfeto de sódio	2,5			
	Cal	1,0	Ver depilação (10-12h)		
	Cal	2,0			
	Eusapon ou BRN	0,02			
Desencalagem	Água	150	15 – esgotar	EFLUENTE 4	
	Água	200			
	Água	150			
	Decaltal NA	6			40 min
Purga	Sulfato de amônio	0,8	75 min ver no corte da pele como fenoltaleína: incolor - esgotar	EFLUENTE 5	
	Água	100	60 min ver marca da impressão digital - esgotar		
Lavagem	Basozym LB 1000	0,1	Rodar 20 min	EFLUENTE 5	
	Água	200			
Píquel	Água	200	60 min, pH 2,0-3,0 ver pH do corte da pele com VBC	EFLUENTE 5	
	Cloreto de sódio	5			
	Ácido fórmico	0,5			
	Ácido sulfúrico	0,5			
	TCMTB	0,13			
Curtimento	Sal de cromo	7	3-5h ver atravessamento do cromo	EFLUENTE 5	
	Óxido de magnésio	0,5	pH 3,8-4,2 Esgotar o banho		

Os efluentes foram separados de acordo com cada finalidade.

1. Experimento de fotólise: um primeiro estudo foi realizado com o **Efluente 1**, na qual ocorre a primeira adição do biocida. Este efluente foi submetido ao tratamento com fotólise, com lâmpada de mercúrio, para avaliar a influência do processo na fotodegradação, seguindo método descrito na **Seção 3.8**. Também foi realizado um estudo de fotodegradação com o **Efluente 1** simulado da etapa de remolho, ou seja, foram preparadas soluções com os reagentes químicos do processo, sem processamento da pele. Estes estudos tiveram objetivo de observar a absorção do TCMTB pela pele e avaliar a degradação do TCMTB frente as respectivas concentrações.

2. Experimentos para otimização da SPE: outro estudo foi realizado com os efluentes, compostos em dois grupos: **Efluente 1** a **Efluente 3** (proveniente das etapas de remolho a purga) e **Efluente 4** (píquel e curtimento). Esta separação se deu para avaliar e validar o procedimento de SPE otimizado, descrita na **Seção 3.2**. Esta divisão dos efluentes foi baseada em processos industriais, no qual o banho de curtimento é separado dos demais efluentes para realizar a recuperação do cromo e/ou reuso da água;

3. Experimento para extração do TCMTB: realizaram-se estudos de extração do TCMTB em cada etapa de processamento do couro. Ou seja, foram separados efluentes provenientes do **Efluente 1** (SPE1) (etapa de lavagem e remolho), **Efluente 2** (SPE2) (depilação e caleiro), **Efluente 3** (SPE3) (desencalagem e purga), **Efluente 4** (SPE4) (píquel e curtimento) e por fim, **Efluente 5** (SPE5) (efluente de todas as etapas).

3.4 Desenvolvimento e Otimização do Sistema de Extração em Fase Sólida

O sistema *manifold* utilizado para extração SPE é composto por uma caixa para trabalhar, simultaneamente, com 24 cartuchos. A caixa é acoplada a uma bomba a vácuo e a sucção é controlada através de válvulas do sistema, conforme

Figura 7. O processo de extração procedeu inicialmente com a filtração dos efluentes, utilizando papel filtro qualitativo de diâmetro 12,4 cm (*Unifil*), em seguida utilizou-se microfiltro de fibra de vidro com diâmetro de 125 mm (*Mecherey-Nagel*) e por fim, foram realizadas filtrações com membrana de nylon 0,45 µm de porosidade. O processo de filtração foi realizado em diversas etapas devido à grande quantidade de material particulado no meio aquoso. As amostras filtradas foram acondicionadas em frasco âmbar e mantidas ao abrigo da luz.

A escolha da fase extratora na SPE depende única e exclusivamente da interação do recheio do cartucho com os analitos a serem retidos, e cuja finalidade é a pré-concentração e retenção dos analitos da matriz na qual se encontram (LANÇAS, 2009). Com base nestas informações, definiu-se a utilização dos cartuchos C₁₈ (octadecilsilano) (6 mL, 500 mg, LAS do Brasil), para o desenvolvimento do método SPE, pois este cartucho possui eficiência para aprisionar substâncias polares em matrizes aquosas (JARDIM, 2010).

O condicionamento da fase extratora do cartucho SPE foi efetuado utilizando-se metanol (grau HPLC), acetonitrila (grau HPLC) e água Ultrapura, com volume de 10 mL de cada solvente, para cada cartucho.

Após condicionamento, as amostras foram eluídas pelos cartuchos com fluxo de 4 mL min⁻¹. O volume de amostra utilizado para extração e pré-concentração do analito estudado foi otimizado segundo o planejamento composto central rotacional, descrito na **Seção 3.4.1**. Após a percolação da amostra, o cartucho foi lavado com 1 mL de água e conseqüentemente a amostra foi extraída com o solvente escolhido.

Posteriormente à extração, a eluição do analito foi efetuada utilizando acetonitrila como solvente extrator com volume otimizado segundo o planejamento composto central rotacional. Por fim, o eluato e o resíduo foram recolhidos e encaminhados para quantificação por meio de cromatografia líquida.

Figura 7. Sistema *manifold* acoplado a bomba a vácuo para SPE.

3.4.1 Planejamento Experimental para Otimização das Variáveis de Operação para a SPE

Foi realizado um planejamento experimental delineamento composto central rotacional (CCD) e a partir dos resultados foi aplicado o método de superfície de resposta (RSM), objetivando otimizar as condições de operação envolvidas no processo extração em fase sólida do TCMTB. O tratamento estatístico foi realizado por meio do *software* Statistica® 13.0 (Statsoft, USA). O planejamento CCD foi empregado, pois possibilita determinar as condições ideais de trabalho (NACCARATO et al., 2014), para os fatores que afetam o processo de extração em fase sólida: volume de amostra e volume do solvente de extração.

Para realizar o planejamento de experimentos, foram avaliados os fatores de volume de solvente e volume de amostra a serem eluídas pelo cartucho de extração. O desenho experimental baseou-se em 4 ensaios (2^2), mais 4 pontos axiais e 3 pontos centrais (PC), totalizando 11 experimentos. Os níveis inferiores e superiores foram definidos a partir de valores de extração de dados experimentais reportados no levantamento bibliográfico (ERGER; SCHMIDT, 2014; KLOEPFER; JEKEL; REEMTSMA, 2004; OLKOWSKA; POLKOWSKA; NAMIEŚNIK, 2013). A **Tabela 6**, apresenta as variáveis independentes e seus respectivos níveis reais e codificados. A **Tabela 7** apresenta o planejamento experimental CCD com as variáveis independentes e seus respectivos níveis codificados. Os ensaios foram realizados

com concentrações inicialmente calculadas para que a concentração final recuperada do TCMTB constituísse de 28 mg L⁻¹.

Tabela 6. Valores reais das variáveis do CCD e seus respectivos níveis codificados na SPE do TCMTB.

Variáveis	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Volume de amostra (mL)	51,3	80	150	220	248,7
Volume de solvente (mL)	1,48	2,5	5	7,5	8,53

Tabela 7. Planejamento delineamento composto central rotacional CCD aplicado para a SPE do TCMTB.

Ensaio	Volume de solvente (mL)	Volume de amostra (mL)
1	2,5(-1)	80 (-1)
2	7,5 (1)	80 (-1)
3	2,5 (-1)	220 (1)
4	7,5 (1)	220 (1)
5	1,48(- α)	150 (0)
6	8,53 (α)	150 (0)
7	5 (0)	51,3 (- α)
8	5 (0)	248,7 (α)
9	5 (0)	150 (0)
10	5 (0)	150 (0)
11	5 (0)	150 (0)

$\alpha=1,414$

Após a condição de extração otimizada, foram realizados novos experimentos para a validação do ponto escolhido. Estes experimentos foram realizados com 3 ensaios. Primeiramente foi avaliada uma solução aquosa padrão do TCMTB com concentração conhecida. Em seguida, um novo experimento foi realizado fortificando um efluente (**Efluente 1 + Efluente 2 + Efluente 3**), oriundo do processo de remolho a purga, com uma concentração conhecida. Este processo de adição do analito na amostra é denominado *spike*, na qual é adicionado na amostra o composto de interesse e é avaliada a real concentração do analito no efluente, como também o efeito da matriz sobre a extração e concentração por SPE. Por fim, realizou-se a extração do TCMTB presente no efluente do processo de remolho a purga (**Efluente 1 + Efluente 2 + Efluente 3**). A recuperação (R) do analito foi calculada com a **Equação 3**.

$$R = \frac{\text{Massa do analito após análise}}{\text{Massa do analito adicionada}} \times 100 \quad \text{Equação 3.}$$

3.6 Hidrólise do TCMTB em Solução Aquosa

Para avaliar o efeito de hidrólise em solução aquosa do TCMTB, foram realizados experimentos na ausência de luz, a temperatura ambiente, com concentrações de 3,0, 13 e 27 mg L⁻¹ do contaminante. Os ensaios foram feitos com diferentes valores de pH (2,0, 7,0 e 8,0). O pH foi ajustado com soluções de H₂SO₄ e NaOH (0,1 mol L⁻¹). Seis amostras foram retiradas em intervalos de tempos determinados de 0, 3, 6, 24, 48, e 72 h, em seguida, a degradação foi obtida pela avaliação dos resultados obtidos por HPLC da concentração final com relação à concentração inicial após o processo de hidrólise.

3.7 Estimativa do Coeficiente de Absorção Molar do TCMTB

A avaliação do coeficiente de absorção molar do TCMTB foi realizada por estimativa espectrométrica de absorção molecular UV/vis em espectrofotômetro T80 UV/vis (PG Instruments Ltd., Leicester, LEC, UK). Foram utilizadas células de quartzo de 1 cm de caminho ótico nas determinações espectrofotométricas.

Para identificar o comprimento de onda de máxima absorção do TCMTB, preparou-se uma solução de 10 mg L⁻¹, a partir da solução estoque de acetonitrila e em seguida a amostra foi escaneada em espectrofotômetro. O conteúdo de acetonitrila correspondeu a 15% do volume final da solução.

A influência do pH no espectro de absorção também foi determinada para observar o deslocamento da banda de absorção do composto. Esta análise foi realizada por meio da leitura de uma concentração de 10,0 mg L⁻¹ de TCMTB em uma série de pH pré-determinados (2,0; 3,5; 5,0; 7,0; 8,5 e 10).

Para determinar o coeficiente de absorção molar do TCMTB, prepararam-se concentrações em 8 pontos para a formação da curva analítica (8,0, 10,0, 12,0, 14,0, 16,0, 18,0, e 20,0 mg L⁻¹) e a leitura das amostras foi realizada em 8 comprimentos de onda (200; 220; 240; 254; 260; 280; 300 e 320 nm). As soluções foram ajustadas em uma faixa de pH de 2,0; 3,5; 5,0; 7,0; 8,5 e 10, por meio da adição de H₂SO₄ ou NaOH. Após análise em espectrofotômetro, foram obtidos os coeficientes angulares das curvas de absorbância em função da concentração respectiva para cada pH, este coeficiente angular corresponde ao coeficiente de absorção molar.

O coeficiente de absorção molar é definido pela Lei de *Lambert – Beer* pela **Equação 4**.

$$A = \epsilon CI$$

Equação 4

Onde, A = absorbância da solução em um comprimento de onda específico; ϵ = coeficiente de absorção molar (M⁻¹ cm⁻¹); C = concentração do analito (mol L⁻¹) e I = caminho ótico (1 cm).

3.8 Degradação do TCMTB

Devido a crescente preocupação sobre os efeitos causados pelos contaminantes emergentes presentes na matriz ambiental, é importante o desenvolvimento e estudo de processos para a eliminação destes compostos dos efluentes industriais. Dessa forma, no presente trabalho estudou-se a degradação do composto 2-tiocianometiltio) benzotiazol (TCMTB), pertencente ao grupo químico benzotiazol.

3.8.1 Fotólise com Lâmpada de Mercúrio

Estudos de fotólise direta com lâmpada de mercúrio foram realizados a fim de verificar a estabilidade química do TCMTB frente à irradiação por luz com lâmpada de mercúrio (**Figura 8**). Neste caso, ocorre a absorção direta dos fótons emitidos da lâmpada pelas moléculas do contaminante.

Para preparar a solução estoque do biocida estudado, utilizou-se balança analítica para calcular a massa do TCMTB dissolvida em acetonitrila, em balão volumétrico e em seguida a solução foi armazenada em refrigerador, ao abrigo da luz. A partir da solução estoque, foram preparadas soluções com diferentes concentrações para serem tratadas via fotólise direta. Estudaram-se concentrações de vários níveis do biocida TCMTB (3,0, 5,0, 8,0, 13, 16, 20, 23, 27, 35, 40 e 45 mg L⁻¹).

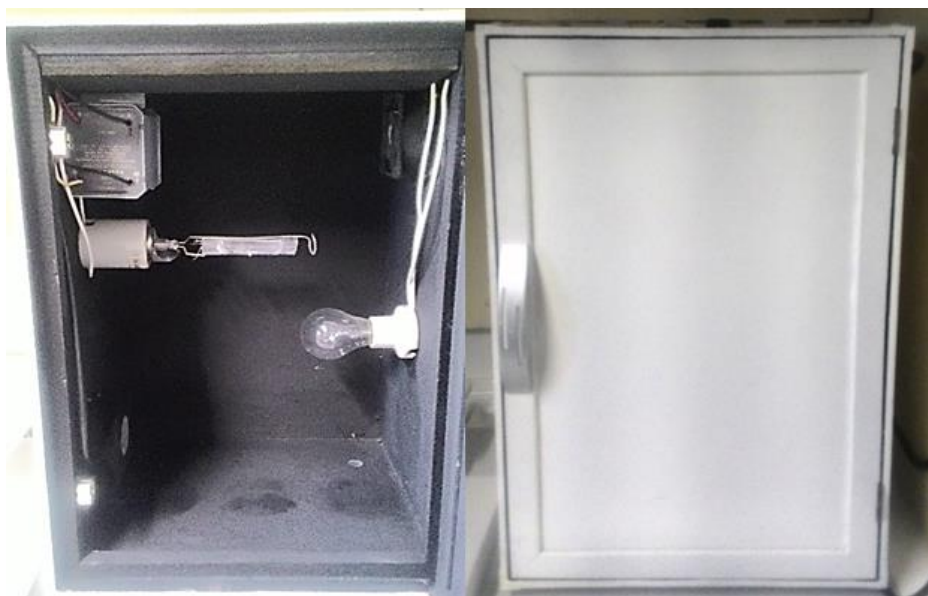
Os experimentos de fotólise direta do TCMTB foram realizados em triplicata, em reator acoplado com ventiladores de exaustão e lâmpada vapor de mercúrio de 250 W. As amostras foram posicionadas abaixo da lâmpada em recipiente de vidro, com volume de 50 mL para cada experimento. Durante a fotólise alíquotas de 1 mL foram coletadas em tempos predeterminados (0, 5, 10, 20, 25, 30, 45 e 60 min) para

cada ensaio e encaminhadas para determinação da concentração do analito por HPLC para acompanhamento da degradação. Durante os experimentos de fotólise, realizados neste trabalho, não foram controlados os parâmetros de agitação e temperatura na degradação do TCMTB.

Para investigar o efeito do pH nos ensaios de fotólise foram realizados experimentos com pH 2,0 e 8,0 para a concentração de 20 mg L⁻¹ de TCTMB.

O espectro da lâmpada de vapor de mercúrio foi adquirido através da incidência normal da luz a uma distância de 30 cm de um espectrofotômetro (USB400 *Ocean Optics*) acoplado a uma fibra óptica, medida no intervalo de 300-800 nm.

Figura 8. Sistema de fotólise direta utilizado na degradação do TCMTB.

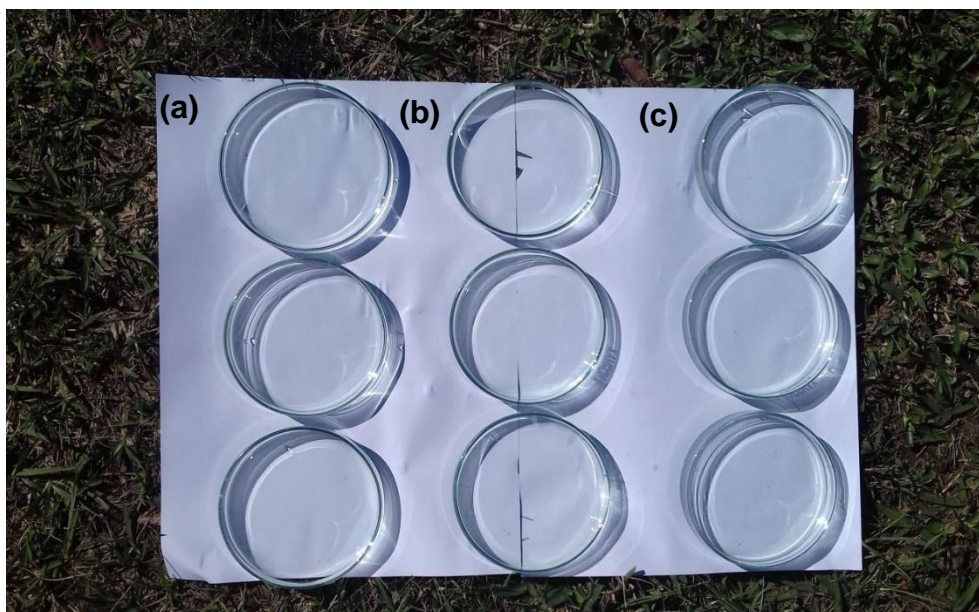


3.8.2 Fotólise por Luz Solar

Foram realizados experimentos em triplicata de soluções de TCMTB expostas ao sol, nas concentrações de 6,0 30 e 60 mg L⁻¹. As soluções foram preparadas a partir de uma solução estoque de TCMTB e inseridas em placas de petri (50 mL). Posteriormente, as amostras foram submetidas à radiação solar durante um período de 7 h e durante o experimento, alíquotas foram coletadas para

acompanhar a degradação do contaminante em períodos de tempos pré-determinados (0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 180, 270, 360 e 420 min). O experimento foi realizado no Parque Farroupilha de Porto Alegre, no dia 29 de junho de 2017, durante a estação de inverno, com início às 9h da manhã e término às 16h da tarde (**Figura 9**).

Figura 9. Fotólise solar do TCMTB em concentrações de 6,0 **(a)**; 30 **(b)** e 60 mg L⁻¹ **(c)**.



3. 8.3 Degradação com Ozônio (O₃)

Realizaram-se ensaios de degradação do TCMTB em solução com o agente oxidante ozônio, a fim de comparar com a degradação do contaminante com o processo fotolítico. Portanto, foi feito um teste prévio com uma concentração de TCMTB a 6,0 mg L⁻¹ com um tempo de degradação de 30 min. Amostras foram retiradas a cada 5 min e encaminhadas para o acompanhamento da degradação por HPLC. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. A **Figura 10** ilustra o experimento de degradação com ozônio, na qual utilizou-se um ozonizador comercial (*Ozonic*), com fluxo de 4 mL min⁻¹ e produção de 2,4 g O₃ min⁻¹. Para a realização do experimento, primeiramente foram preparadas soluções de iodeto de

potássio 2%, adicionadas em kitassatos de 1 L. Em seguida, os frascos kitassatos foram conectados em série ao lado do ozonizador com o objetivo de capturar o ozônio não reagido. Inicialmente, estas soluções eram translúcidas e ao passar do tempo saturavam com o ozônio remanescente da degradação e a coloração alterava de incolor para amarelo e de amarelo para laranja avermelhado, como ilustrado na **Figura 10**. A troca das soluções foi realizada quando o último frasco contendo a solução de iodeto de potássio tornava-se semelhante ao kitassato de número 2.

Figura 10. Ilustração do experimento de degradação com O_3 .



3.9 Estudo Cinético

Os estudos cinéticos foram realizados para as degradações com lâmpada de mercúrio no tratamento das soluções aquosas, dos efluentes da etapa do remolho e do efluente simulado da etapa do remolho. Também foram determinados os parâmetros cinéticos na degradação do TCMTB em solução aquosa empregando fotólise solar.

Os parâmetros cinéticos são necessários na predição do decaimento da concentração do contaminante. A constante de velocidade de pseudo-primeira

ordem da fotodegradação do TCMTB foi estimada por regressão linear do logaritmo natural da concentração remanescente sobre o tempo de irradiação, **Equação 5.**

$$\ln \frac{C_f}{C_0} = -kt \quad \text{Equação 5.}$$

Onde C_f é a concentração final do composto (mg L^{-1}); C_0 é a concentração inicial do composto (mg L^{-1}); k é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); t é o tempo de reação. Baseado na constante de pseudo-primeira ordem, o tempo de meia foi calculado seguindo a **Equação 6.**

$$t_{1/2} = \ln 2/k \quad \text{Equação 6.}$$

Onde $t_{1/2}$ é o tempo em que a concentração de um composto diminui em 50%. A concentração foi estimada por HPLC

Capítulo IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento da pesquisa. Primeiramente são apresentados os resultados obtidos para os ensaios de extração do TCMTB, interpretando e discutindo os resultados obtidos por meio do processo de SPE otimizado; após são apresentados os estudos referente a degradação do TCMTB por meio de fotólise direta e também a interpretação dos resultados obtidos pela fotólise à luz solar e ozônio.

4.1 Validação do Método Analítico

A partir do método analítico empregado para determinação do biocida, por intermédio da cromatográfica em fase líquida de alta eficiência, foram obtidas as curvas analíticas de calibração, com as concentrações conhecidas.

Os parâmetros de mérito determinados para a validação do método empregado para o HPLC foram: equações da curva analítica, coeficiente de determinação, limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para o TCMTB. As principais características da curva analítica estão apresentadas na **Tabela 8**.

Tabela 8. Equação da curva analítica, coeficientes de determinação (R^2), limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ), obtidos para o método cromatográfico empregado no HPLC para o TCMTB em 280 nm.

Composto	Curva analítica	R^2	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
TCMTB	$A = 46,49 [\text{TCMTB}] + 5,37$	0,99	1,0	4,49

Na **Figura 11**, está demonstrada a curva analítica de calibração do método empregado para a determinação do TCMTB por cromatografia em fase líquida de alta eficiência, na qual é possível observar a boa linearidade dos dados com $R^2 = 0,99$. Na **Figura 12**, está demonstrado o cromatograma do padrão analítico do TCMTB, com tempo de retenção em 8,77 min.

Figura 11. Curva de calibração do método empregado no HPLC para a determinação do TCMTB com $R^2 = 0,99$.

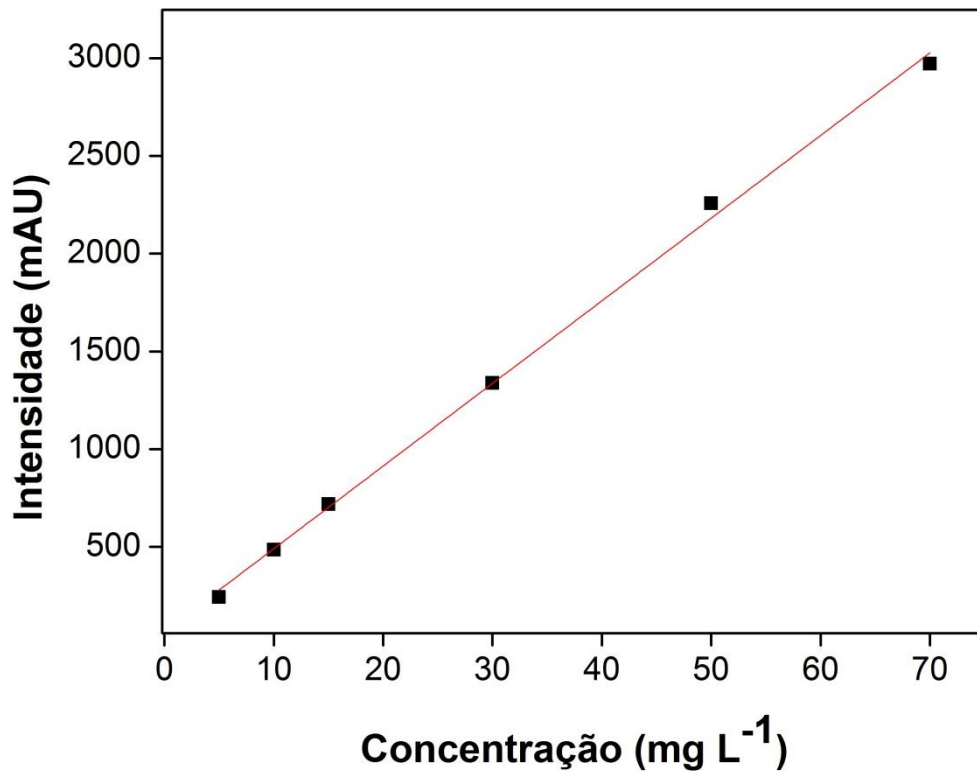
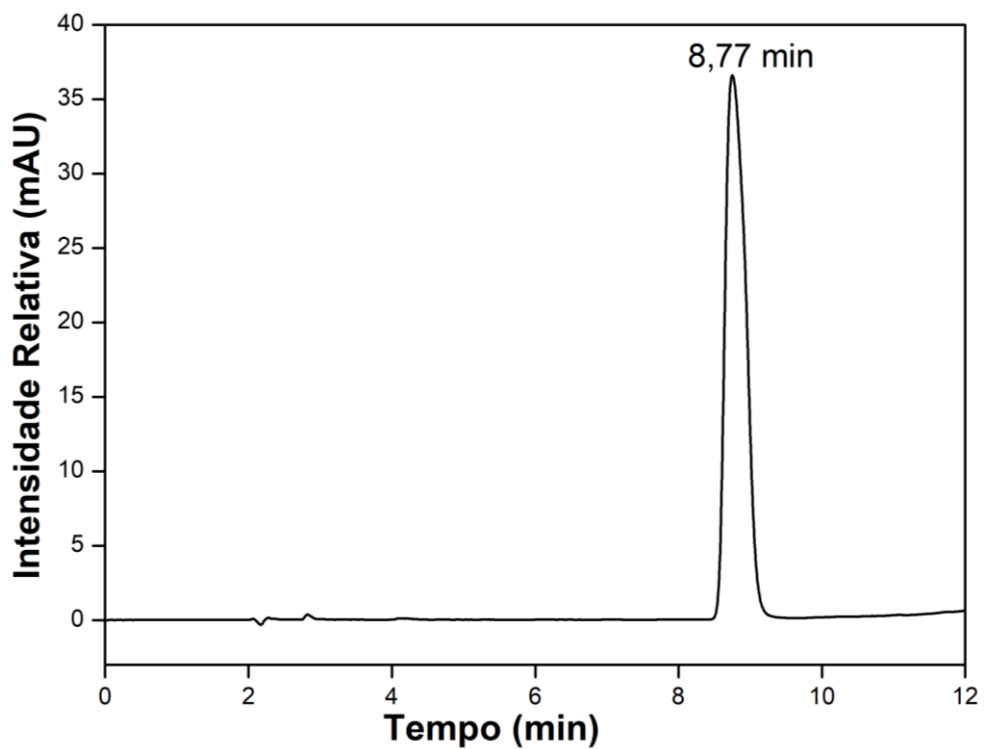


Figura 12. Cromatograma do padrão analítico TCMTB ($15,0 \text{ mg L}^{-1}$) obtido para o método cromatográfico empregado com $\text{LD} = 1 \text{ mg L}^{-1}$.



4.2 Desenvolvimento e Otimização do Sistema SPE

A escolha da otimização em fase sólida para a extração do TCMTB foi baseada na literatura, na qual foi encontrado que esta técnica é amplamente empregada para a determinação de compostos do grupo benzotiazol (VAN LEERDAM et al., 2009). Além disso, a técnica de SPE é reportada com eficientes recuperações para a determinação de inúmeros compostos orgânicos (CHEN et al., 2012a; ERGER; SCHMIDT, 2014; KLOEPFER; JEKEL; REEMTSMA, 2005; LUIZ; JÚNIOR; RÉ-POPPI, 2007; MACHADO et al., 2016)

4.2.1 Planejamento Experimental Delineamento Composto Central Rotacional

A otimização da extração em fase sólida foi realizada por meio do planejamento experimental delineamento composto central rotacional (CCD), estudando-se os parâmetros de volume de solvente (VS) e volume de amostra (VA) eluídos pelo cartucho de extração. Os valores obtidos no CCD (**Tabela 9**) foram interpretados de acordo com análise de variância ANOVA. Segundo os experimentos realizados, esperavam-se recuperações de 28 mg L⁻¹, pois inicialmente, foram preparadas soluções a fim de obter a mesma concentração para cada condição ao término da extração.

Tabela 9. Resultados da extração do TCMTB pela técnica de extração em fase sólida observados para os experimentos do planejamento CCD.

Ensaio	Volume de solvente (mL)	Volume de amostra (mL)	Recuperado (mg L ⁻¹)	Recuperado (%)
1	2,5	80	21,73	77,60
2	7,5	80	25,51	91,10
3	2,5	220	21,59	72,13
4	7,5	220	25,35	90,53
5	1,47	150	19,57	69,92
6	8,52	150	23,33	83,31
7	5,0	51,30	24,13	86,17
8	5,0	248,70	25,93	92,58
9	5,0	150	24,54	87,63
10	5,0	150	26,14	93,37
11	5,0	150	24,85	88,75

Uma análise da análise de variância (ANOVA) dos dados do planejamento (**Tabela 10**), considerando nível de significância de 95%, ou seja, para valores de $p < 0,05$, considera-se efeito significativo e para $p > 0,05$, considera-se efeito não significativo, para as variáveis de estudo. Portanto, verificou-se que o volume de solvente foi significativo para a variável resposta recuperado, tanto quanto ao efeito linear quanto quadrático. No entanto, o volume de amostra não foi significativo na faixa avaliada, como também seu efeito quadrático e a interação entre as variáveis estudadas.

Deste modo, a partir dos resultados obtidos, observa-se na **Tabela 9**, que os ensaios realizados com volume de solvente de 5,0 e 7,5 mL resultaram, em geral, recuperações acima de 90 %, ou seja, próximas à 28 mg L⁻¹ do TCMTB.

Tabela 10. ANOVA do planejamento delineamento composto central rotacional.

Fator	Soma de quadrados	gl	Quadrados médios	F	p-valor	Observação
(1) VS (L)	20,608	1	20,608	31,565	0,002	Significativo
VS (Q)	18,011	1	18,011	27,586	0,003	Significativo
(2) VA (L)	0,629	1	0,629	0,964	0,371	NS
VA (Q)	0,000	1	0,000	0,000	0,990	
1L e 2L	0,000	1	0,000	0,000	0,987	
Erro	3,264	5	0,652	-	-	-
Total	44,213	10	-	-	-	-

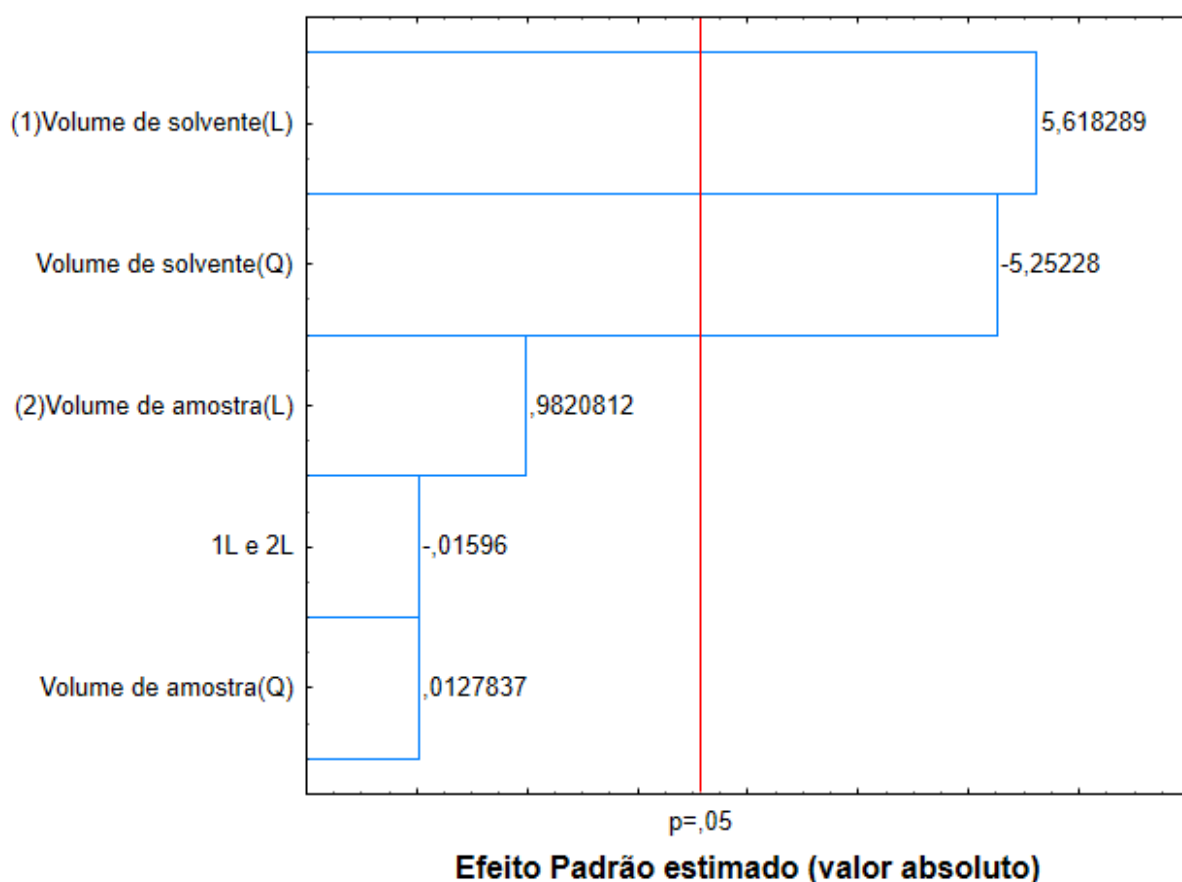
VS: volume de solvente; VA: volume de amostra; gl: Partição dos Graus de Liberdade, F: Teste F. p-valor: Nível de significância e NS: Não significativo.

L: efeito linear; Q: efeito quadrático.

O gráfico de Pareto mostrado na **Figura 13**, apresenta os efeitos lineares e quadráticos de cada um dos fatores, sobre a extração do TCMTB, além das diferentes interações entre os mesmos. Assim, pode-se observar que a variável que apresenta significância ($p < 0,05$) dentro da faixa estudada foi o volume de solvente (5,61). O valor positivo do efeito linear indica, teoricamente, que o aumento deste fator acarretará no aumento do sinal analítico, ou seja, melhores recuperações na SPE.

A partir do gráfico pode-se observar a ampla diferença de grandeza entre o efeito principal de volume de solvente quando comparada à variável volume de amostra. Isto representa que pelo modelo estatístico, o volume de solvente, como variável de resposta, influi fortemente na recuperação do analito de estudo, fato contrário foi obtido quando se observa o volume de amostra, sendo que este parâmetro não possui um grande efeito sobre a extração do TCMTB.

Figura 13. Gráfico de Pareto mostrando os efeitos dos fatores estudados no CCD sobre a variável de resposta, extração do TCMTB. (L) corresponde ao efeito linear e (Q) ao efeito quadrático.

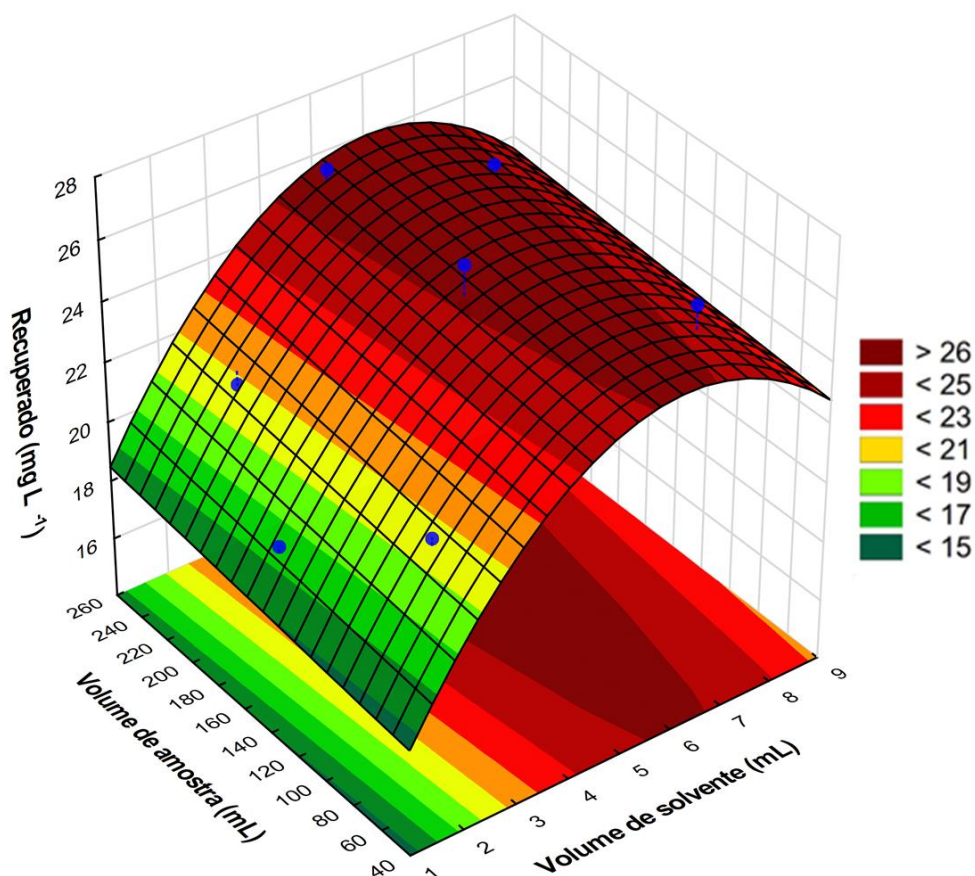


4.2.2. Metodologia de Superfície de Resposta Aplicada para o Método de Extração em Fase Sólida

Após a avaliação dos dados do planejamento Delineamento Composto Central Rotacional (CCD), foi aplicada a metodologia de superfície de resposta (RSM) para otimizar os resultados. Este estudo teve como objetivo determinar o ponto, no qual, teoricamente, seria possível alcançar os melhores valores na recuperação do analito em estudo. Assim, analisando a superfície de resposta (**Figura 14**), é possível verificar que a região ótima para a extração na SPE é

encontrada na faixa de valores de solvente entre 5 e 7 mL. Para o volume de amostra, segundo a análise estatística, sugere-se a utilização de maiores volumes para a percolação no cartucho. Entretanto, teoricamente por se tratar de extração em fase sólida, o volume de amostra depende das características da matriz, pois o cartucho tem um nível de saturação, ou seja, um ponto em que a amostra não passará pelo cartucho. Assim, este parâmetro é determinado experimentalmente, segundo a característica da matriz, como citado.

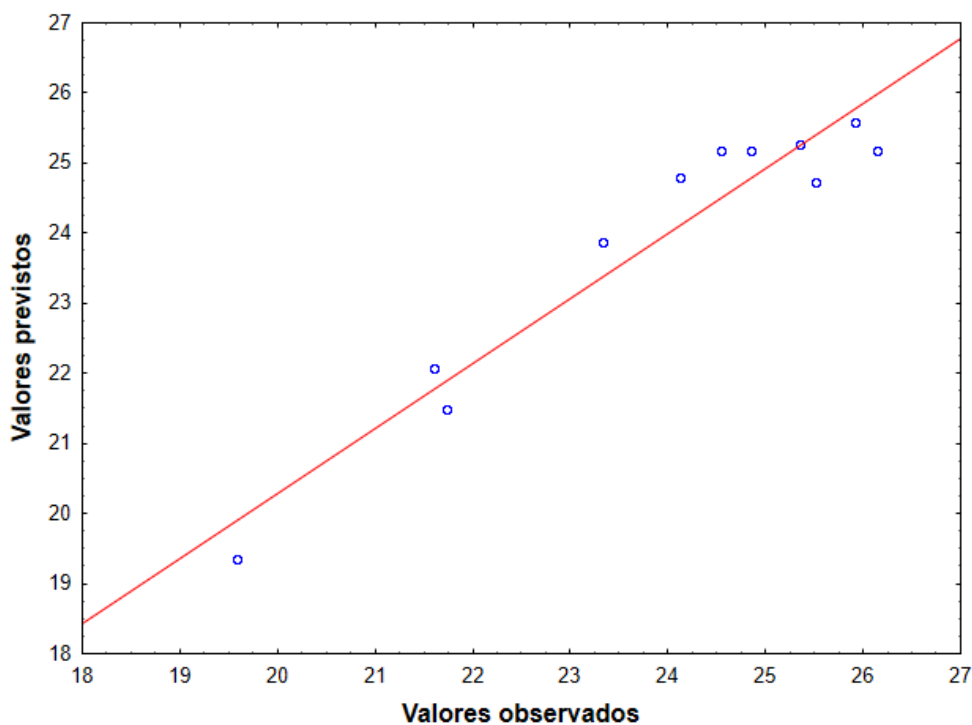
Figura 14. Superfície de resposta do efeito do volume de solvente e do volume de amostra na resposta extração.



A **Figura 15** mostra o gráfico dos valores previstos *versus* os resultados experimentais correspondentes. Os pontos são distribuídos ao acaso próximos da

linha, demonstrando concordância entre os valores previstos e os resultados obtidos, demonstrando ausência de ajuste significativo.

Figura 15. Valores previstos *versus* os resultados experimentais correspondentes da SPE.



4.2.3. Estudo de Extração em Fase Sólida com as Variáveis Otimizadas

Foi estudada a extração em fase sólida (SPE) utilizando o ponto de melhor resultado obtido na seção anterior pela Metodologia de Superfície de Resposta (RSM), no qual, teoricamente, seria possível alcançar os melhores resultados de extração. Assim, foram realizados experimentos com a condição de volume de solvente em 6 mL e volume de amostra de em 100 mL. A metodologia de extração aqui aplicada, foi descrita na **Seção 3.4**. Realizou-se então a extração do analito TCMTB em soluções aquosas preparadas com concentração conhecida de 28,0 mg L⁻¹, mesma concentração empregada para o planejamento experimental.

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, respeitando a condição de extração otimizada. Verificou-se que a extração realizada em solução aquosa obteve recuperações maiores que 99%. Assim, este fato comprova a validade da condição otimizada pelo planejamento estatístico.

4.2.4 Estudo do Efeito da Matriz na Extração em Fase Sólida do TCMTB

O efeito da matriz foi estudado utilizando-se as melhores condições encontradas para recuperação do TCMTB por SPE. Portanto, foram utilizados 100 mL de amostra (efluente bruto + TCMTB) e 6 mL solvente. Deste modo, observou-se recuperações de 75% do TCMTB para o efluente fortificado com uma concentração de 28 mg L⁻¹ do biocida. Este efeito negativo de 25 % na recuperação do analito, pode ser causado pela presença de matéria orgânica e alta concentração de sais no efluente, proveniente do processo de curtimento, os quais também podem ficar adsorvidos no material do cartucho, afetando o processo de extração.

Também foram realizados experimentos com o efluente bruto, oriundo da etapa do remolho a purga, na qual ocorre a primeira adição do biocida, com concentração inicial do TCMTB de 600 mg L⁻¹. Assim, por intermédio dos experimentos de SPE realizados, foi observado que a pele absorve grande parte do biocida, pois os resultados demonstraram que a concentração de TCMTB no efluente estava abaixo do limite de detecção do método.

A baixa concentração do TCMTB está relacionada ao efeito da matriz, pois segundo a literatura, a matriz pode induzir a um aumento ou supressão do sinal obtido no cromatograma, pois seus componentes podem afetar o processo de extração, dificultando a precisão do método analítico. Além disso, este efeito é observado, quando se trata de matrizes ambientais complexas e/ou contendo material biológico (COMTOIS-MAROTTE et al., 2017; NACCARATO et al., 2014). Também é descrito na literatura que para muitos compostos orgânicos, a solubilidade diminui na presença de alta concentração de sais no meio aquoso, portanto, como o efluente de curtume contém uma quantidade elevada de sais, este

fator também pode comprometer os resultados de extração (FONT et al., 2013; SILVEIRA et al., 2015).

Estes resultados foram importantes para a sequência das análises e estudo da SPE nos efluentes.

4.2.5 Extração do TCMTB em Efluente do Processamento de Couro

Por meio dos estudos anteriores deste trabalho, foi produzido um efluente em escala laboratorial do processo de ribeira/curtimento, para avaliar o comportamento, a absorção pela pele/couro, como também a concentração remanescente do biocida no efluente produzido durante o processamento das peles bovinas. Como descrito na **Seção 3.3**, cinco amostras de banhos residuais foram coletadas e submetidas ao processo de extração de acordo com as condições previamente otimizadas.

Segundo os resultados de extração, (**Tabela 11**), pode-se observar que na **SPE1** (etapa de lavagem e remolho), houve uma recuperação de 133 mg L^{-1} , esta elevada concentração se deve a primeira adição do TCMTB no processamento das peles. Ressaltando que, inicialmente, a concentração do biocida no efluente é de 600 mg L^{-1} , assim, este fato evidencia a elevada absorção do TCMTB pela pele bovina no início do processo.

Em seguida, os resultados da extração **SPE2** (depilação e caleiro) e **SPE3** (desencalagem e purga), demonstraram que a concentração de TCMTB foi abaixo do limite de detecção do HPLC (1 mg L^{-1}), portanto, não foi possível determinar a concentração do composto em solução. Este fato pode ser explicado devido à troca de água durante o processo, ou seja, ao término de determinada etapa, o efluente foi descartado e água foi novamente inserida no processo. Assim, havia uma baixa concentração do biocida no novo banho.

Na extração **SPE4**, proveniente da etapa de píquel e curtimento, ocorre uma nova adição, em mesma concentração do biocida (600 mg L^{-1}), deste modo, a concentração de TCMTB aumenta no processo. Este fato é confirmado devido a recuperação de 200 mg L^{-1} do efluente. Finalmente, realizou-se extração da **SPE5**

resultante da composição e homogeneização de todos os banhos residuais produzidos. Neste processo, também se observou que a concentração do biocida presente no efluente foi abaixo do nível de detecção do HPLC, (descrito na **Seção 4.1**), ou seja, concentração menor que $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

A baixa concentração de TCMTB presente no efluente pode ser explicada, possivelmente, devido à complexidade da matriz, a qual interfere de modo a diminuir a recuperação do analito, como citado anteriormente, e a diluição causada pela mistura dos efluentes. Além disso, a não detecção do TCMTB no efluente final de curtimento (**EFLUENTE 5**), pode estar relacionada a degradação do TCMTB a MBT, como relatado por Fiehn e colaboradores (1994), o qual constatou que em condições alcalinas o TCMTB sofre reações de hidrólise ($t_{1/2} = 3,5$ dias em pH 9 ou $t_{1/2} = 32$ a 784 dias em pH 8,0).

Os resultados encontrados confirmam que houve residual do biocida nos efluentes derivados do processamento de peles para a produção de couro. Como esta formulação é baseada em processos aplicados na indústria coureira, sugere-se que este mesmo comportamento possa ser observado na indústria. Ressalta-se que a aplicação de alta quantidade de biocida pode acarretar na elevada concentração do TCMTB nas estações de tratamento de efluentes, e uma vez, sendo um biocida, este atua como inibidor de crescimento de microrganismos, assim, prejudicando a etapa de tratamento biológico em estações de tratamento de efluentes. Além disso, elevada concentração de TCMTB no processo de curtimento induz a pele a maior absorção do biocida, que, no entanto, acaba sendo removido em lavagens em etapas subsequentes de acabamento molhado. Quantidades remanescentes no couro acabado podem acarretar em efeitos adversos no homem, quando o couro é utilizado na confecção de roupas e calçados.

Deste modo, enfatiza-se a importância do desenvolvimento e estudo de novos tratamentos que melhorem e/ou auxiliem as estações de tratamento de efluentes das indústrias para a mineralizações de compostos persistentes, como os contaminantes emergentes.

Tabela 11. Extração do TCMTB nas etapas do processamento da pele.

TCMTB	Etapa do processo				
	SPE1 (remolho)	SPE2 (depilação e caleiro)	SPE3 (desencalagem e purga)	SPE4 (píquel e curtimento)	SPE5 (mistura efluentes)
Recuperação (mg L ⁻¹)	133.28	< LD	< LD	202.52	< LD
Recuperação (%)	22	-	-	33	-

*LD = Limite de detecção

Font e colaboradores (2011) estudaram a extração do TCMTB em efluentes oriundos do processo de curtimento de couro *wet-blue* (couro produzido para estocagem) com recuperações de 28 a 80 mg L⁻¹. Segundo o autor, estudos em efluentes provenientes do processo de curtimento e acabamento de couro, ou seja, processamento completo (curto período de tempo), verificaram recuperações de 5 a 6 mg L⁻¹, para o TCMTB. Assim, a concentração elevada do biocida, quantificada no efluente do couro *wet-blue*, está relacionada à necessidade de armazenamento do produto, pois uma vez estocado, o couro úmido estará mais propenso a proliferação de microrganismos. Assim, é fundamental a aplicação de maior quantidade de biocida. No segundo efluente, como o processamento se deu em um curto período de tempo, não há necessidade de armazenamento da pele, conseqüentemente menor quantidade de biocida pode ser aplicada.

Este estudo afirma a presença do TCMTB nos efluentes de processamento de peles para a produção de couro. Além disso, observa-se que a concentração remanescente no efluente depende da finalidade com que o couro é produzido.

4.3 Hidrólise do TCMTB em Solução Aquosa

A hidrólise do TCMTB foi avaliada com o objetivo de observar seu comportamento frente a condições ácidas e básicas na ausência da luz. Em geral,

não foi verificada a degradação do TCMTB em diferentes concentrações ao longo do ensaio de hidrólise em pH natural (6,0 – 7,0) (**Figura 16**). Estes resultados demonstraram que durante 72 h o contaminante permaneceu estável na ausência de radiação de luz UV. A avaliação estatística foi realizada pela análise de variância ANOVA, a qual não demonstrou diferença estatística significativa entre as degradações do TCMTB ao longo do tempo nos ensaios de hidrólise para um nível de confiança de 95,0%.

Os testes com concentrações mais baixas do contaminante (3,0 mg L⁻¹) em pH 2,0 e 8,0 mostraram que houve uma pequena degradação do TCMTB em condições alcalinas e que o composto se manteve estável a pH 2,0. Por outro lado, em uma concentração mais elevada (27 mg L⁻¹), foi possível observar que o composto se manteve estável durante todo o experimento para ambos os pH estudados (**Figura 17**). Estes resultados estão de acordo com Brownlee e colaboradores (1992), uma vez que o TCMTB pode ser degradado por hidrólise aeróbica ou anaeróbica em condições alcalinas para 2-mercaptobenzotiazol (2-MBT) e conseqüentemente, por biometilação aeróbica ao 2- (metiltio) benzothiazol (MTBT). No entanto, a hidrólise é possível quando o biocida está presente em concentrações abaixo de µg L⁻¹ (DE WEVER; VERACHTERT, 1997).

Figura 16. Hidrólise do TCMTB para as concentrações analisadas em pH natural.

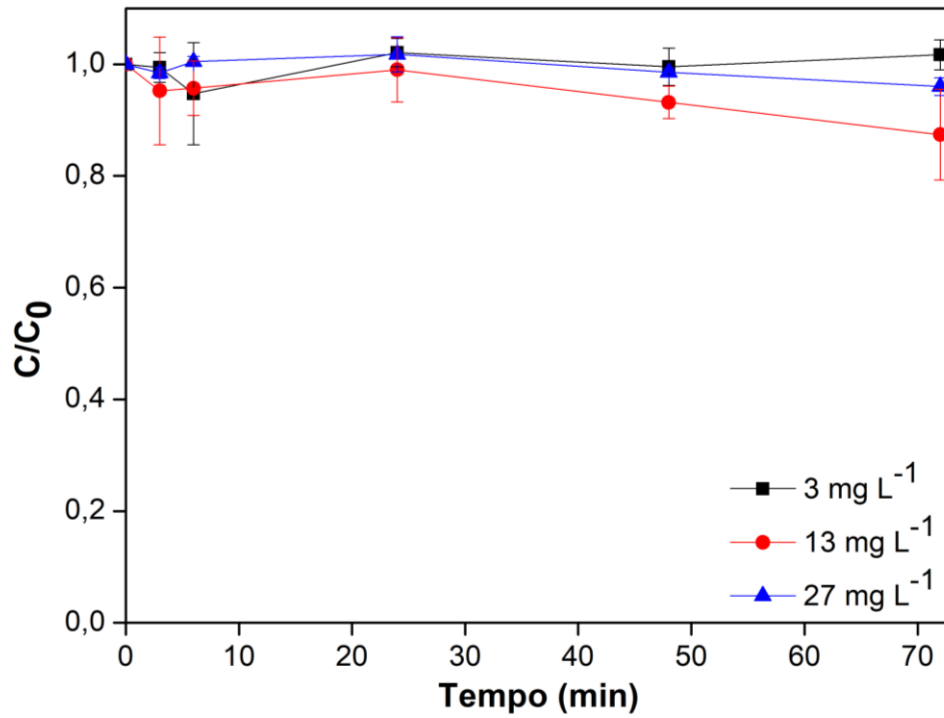
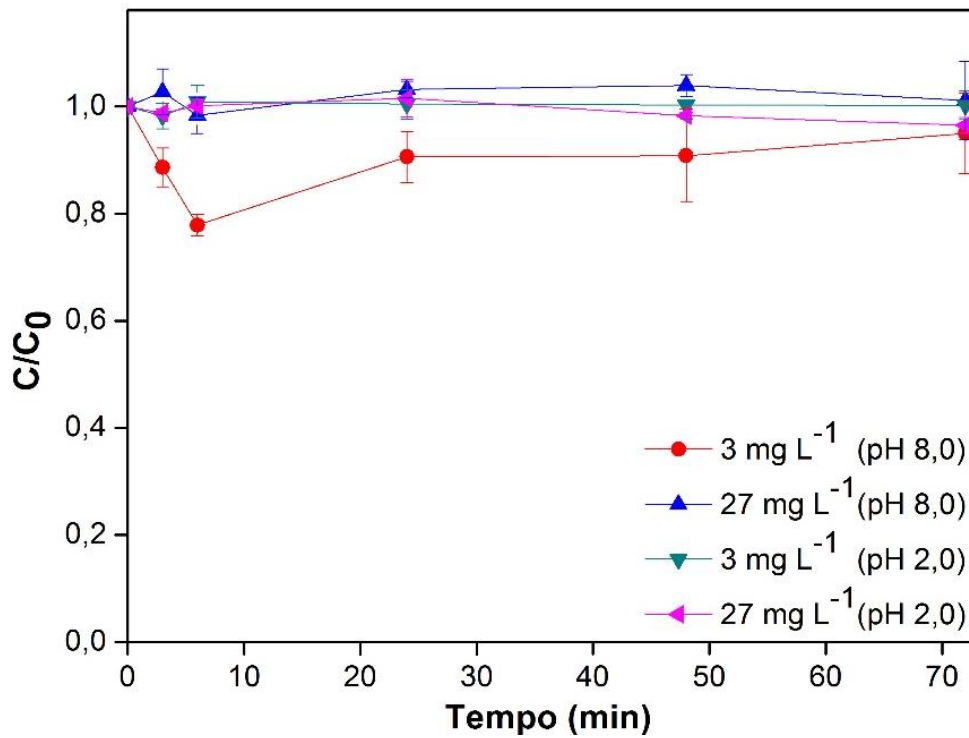


Figura 17. Hidrólise do TCMTB para as concentrações analisadas em pH 2,0 e 8,0.



4.4 Características Espectrofotométricas e Determinação do Coeficiente de Absorção Molar do TCMTB

Os espectros de absorção de TCMTB em diferentes condições de pH foram avaliados e observou-se que o composto não apresenta desprotonação no intervalo de pH estudado (2,0 – 10,0), pois não houve deslocamento batocrômico (deslocamento da banda de absorção para maiores comprimentos de onda) ou hipsocrômico (deslocamento da banda de absorção para menores comprimentos de onda). Este fato permite concluir que o pH não é um fator que controla o espectro de absorção da substância estudada. Além disso, observou-se também que o TCMTB possui dois comprimentos de onda de máxima absorção, em 220 e 280 nm (**Figura 18**). Também foi possível observar que a característica de absorção do TCMTB é diferente quando comparada a outros contaminantes orgânicos do grupo benzotiazol, uma vez que alguns compostos deste grupo demonstraram dependência de pH nos espectros de absorção (BAHNMÜLLER et al., 2015). Neste contexto, o coeficiente de absorção molar é importante para a quantificação da taxa de fototransformação do contaminante. Portanto, o coeficiente de absorção molar foi determinado nos comprimentos de onda de 200 a 320 nm.

O coeficiente de absorção molar (ϵ) é definido como uma medida da probabilidade de uma substância absorver a luz em um comprimento de onda específico. Neste estudo, identificou-se o maior coeficiente de absorção molar em 220 e 280 nm, de 20489 e 11317 M⁻¹ cm⁻¹, respectivamente, em pH 5,0 (**Figura 19**). O alto valor do coeficiente de absorção molar determinado para o TCMTB pode ser explicado devido as transições $\pi - \pi^*$ na qual ocorrem o deslocamento dos elétrons no nitrogênio por meio da dupla ligação no anel aromático e a tripla ligação na molécula.

Além disso, como citado anteriormente, o coeficiente de absorção é independente do pH na faixa de pH estudada, este fato foi verificado usando a análise de variância (ANOVA) para um nível de confiança de 95%. Estes resultados estão de acordo com estudos realizados por Bahnmüller e colaboradores (2015) e Borowska e colaboradores (2016), uma vez que as substâncias do grupo benzotiazol

possuem pK_a entre 1,2 (EICHER; HAUPTMANN; SPEICHER, 2012) e 1,8 (Catallo e Junk, 2005). Além disso, observou-se que os valores experimentais obtidos para o coeficiente de absorção molar do TCMTB estão de acordo com Brownlee et al. (1992). Os valores do coeficiente de absorção molar obtidos para TCMTB demonstram que a fotólise pode ser uma via eficiente para a degradação do composto.

Figura 18. Espectro de absorção UV-Vis do TCMTB em função do pH (TCMTB = 10 mg L⁻¹).

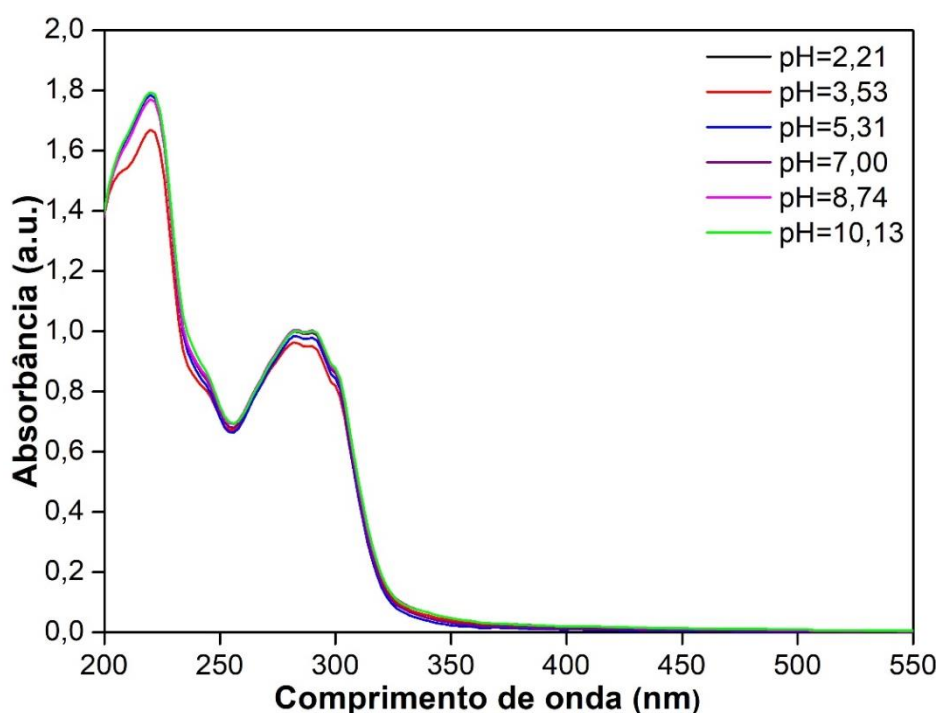
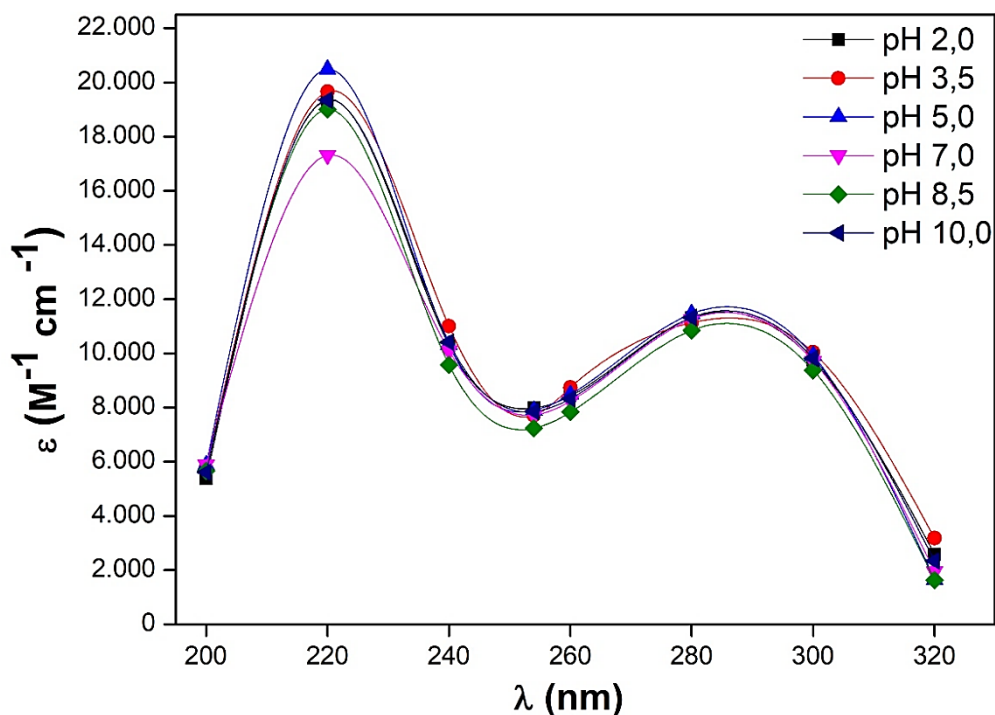


Figura 19. Coeficiente de absorção molar de TCMTB em solução aquosa a pH 2,0 - 10,0.



4.5 Degradação do TCMTB via Fotólise Direta

Devido o amplo emprego da fotólise na degradação de contaminantes emergentes, foram realizados, neste trabalho, experimentos similares aplicados ao TCMTB. Cabe salientar que na literatura, até o presente momento, as informações sobre a degradação deste composto são escassas.

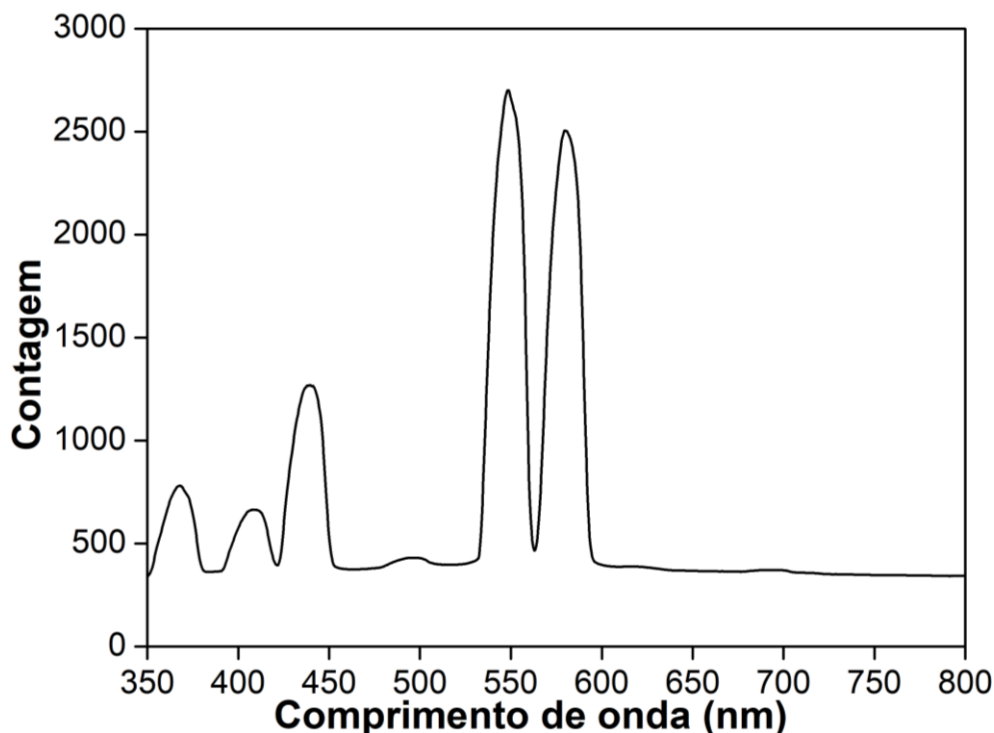
4.5.1 Fotólise Direta em Soluções Aquosas

Inicialmente, foram estudadas soluções aquosas de diferentes concentrações do contaminante TCMTB a fim de identificar o comportamento da substância frente à exposição de luz artificial, além de estudo em condições ácidas e alcalinas. O procedimento de fotólise direta foi realizado com uma lâmpada de vapor

de mercúrio, pois segundo reportado na literatura por Rohatgi-Mukherjee (1997), estas lâmpadas possuem energia suficiente para fotolisar vários compostos orgânicos. Além disso, é relatado que as ligações químicas da maioria das moléculas orgânicas estão na faixa de 150 a 600 kJ, que corresponde aos fótons com comprimento de onda de 800 a 200 nm, respectivamente.

Nas lâmpadas de mercúrio (Hg), o espectro de emissão depende fortemente da pressão interior dos gases no bulbo, assim, as lâmpadas diferem entre baixa, média e alta pressão. Lâmpadas de mercúrio são amplamente empregadas em diversos setores, principalmente pela boa eficiência energética, ou seja, transformação de energia elétrica em energia radiante. Assim, lâmpadas de alta pressão são vastamente empregadas, pois são caracterizadas pela emissão de linhas espectrais mais alargadas na região do UV, incluindo a faixa do ultravioleta próximo (UV-A) e também parte na região do visível (CAVICCHIOLI; GEBHARDT; GUTZ, 2003).

A **Figura 20**, mostra o espectro de emissão obtido para a lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão empregada no experimento de fotólise direta do TCMTB. Verifica-se que a lâmpada emite linhas espectrais específicas, se destacando em 550 e 580 nm, além da emissão de uma banda com menor intensidade em 440 nm. Essas características espectrais afirmam as características de uma lâmpada de alta pressão.

Figura 20. Espectro de emissão da lâmpada de mercúrio de alta pressão.

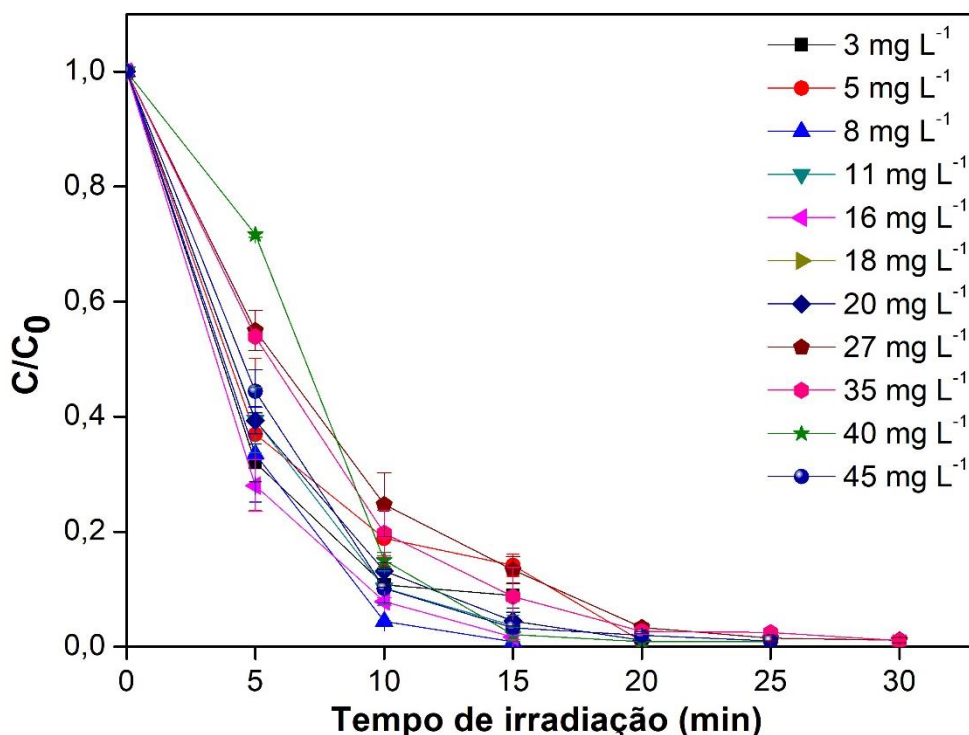
Por meio da determinação do espectro de emissão da lâmpada de mercúrio, empregada no presente estudo, observou-se que a fonte de luz não possui banda de emissão, nos comprimentos de onda de absorção do TCMTB (**Figura 18**). Entretanto foi observado pelos experimentos de fotólise que a energia emitida pela lâmpada é suficiente para romper as ligações químicas e induzir a degradação do TCMTB. Este fato pode ser explicado, uma vez que, a quebra da ligação ocorre quando a energia emitida for maior ou igual a energia de dissociação entre as ligações, correspondendo as energias das transições eletrônicas (SWARTZ, 2002).

A dissociação direta de uma molécula que absorve um quantum de energia torna-se provável de ocorrer quando a energia absorvida é igual ou maior que a energia de dissociação da ligação química do composto. Portanto, ao processo em que a molécula se dissocia a partir do seu estado excitado dá-se o nome de fotólise (ROHATGI-MUKHERJEE, 1997). Neste contexto, a **Figura 21**, mostra os resultados experimentais da degradação fotoquímica do TCMTB em diferentes concentrações em termos da variável C/C_0 , em que C_0 corresponde à concentração inicial do TCMTB em solução aquosa e C a concentração remanescente. Inicialmente, estes ensaios foram mantidos em pH natural, na faixa de 6 a 7.

De acordo com a **Figura 21**, é possível observar que durante os 5 minutos iniciais da fotodegradação do TCMTB, ocorre uma rápida degradação, com remoção de cerca de 60% do contaminante. Em seguida, a taxa de degradação diminuiu e 30 min de fotólise resulta na remoção em mais de 99% do contaminante TCMTB em todas as concentrações estudadas. Esses resultados concordam com os estudos realizados por Brownlee et al. (1992), que verificaram a rápida degradação fotolítica do TCMTB através da radiação solar. Além disso, o TCMTB pode ser degradado em moléculas relativamente estáveis, como: 2-mercaptobenzotiazol (MBT), Benzotiazol (BT), 2-hidroxibenzotiazol (HOBT) e 2-(metiltio) benzotiazol (MTBT), relatadas em sistemas aquáticos (NAWROCKI et al., 2005), evidenciando novamente a importância da eliminação do TCMTB das matrizes aquosas. A cinética detalhada do processo de fotodegradação é discutida na **Seção 4.7**.

Esses resultados também podem ser atribuídos ao alto coeficiente de absorção molar do TCMTB na faixa de onda de emissão da lâmpada mercúrio (200 - 600 nm). Além disso, esse comportamento também está associado às características do espectro de absorção do TCMTB. A rápida degradação do contaminante também pode estar relacionada à sua estrutura química, uma vez que, em geral, as bandas de transição eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ têm coeficientes de absorção molar maiores do que as bandas de transição $n \rightarrow \pi^*$, portanto, maior probabilidade de ocorrer. A transição $n \rightarrow \pi^*$ é provável que ocorra em moléculas que contenham átomos com pares de elétrons não ligantes, como oxigênio e nitrogênio, e é responsável pela faixa de absorção de comprimento de onda mais longa do espectro de absorção de contaminantes (PARSONS, 2004).

Figura 21. Fotodegradação das soluções com várias concentrações de TCMTB ao longo do tempo de irradiação com lâmpada de mercúrio.

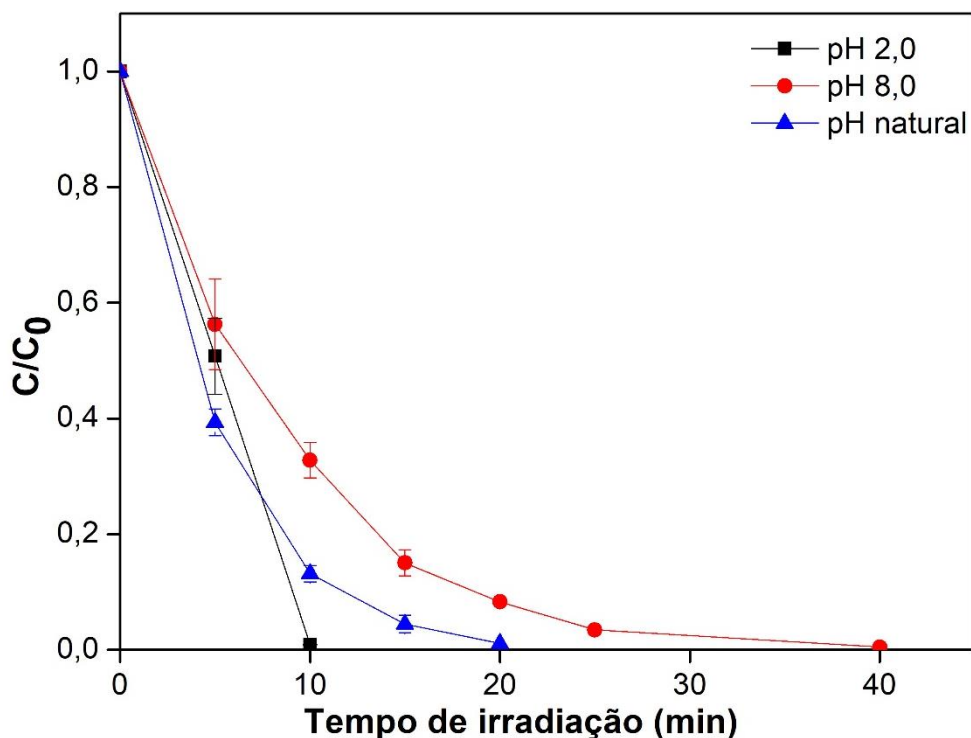


Os resultados dos experimentos de fotodegradação realizados em pH 2,0 e 8,0 são apresentados na **Figura 22**. Com base nas curvas de degradação do TCMTB, observa-se que, para o pH estudado, o contaminante foi degradado em 50% após 5 min do processo fotolítico. A remoção total de TCMTB foi alcançada após 10 min em pH 2,0 e 40 min para pH 8,0. Estes resultados podem ser explicados devido ao maior coeficiente de absorção molar deste contaminante a pH 2,0 do que a pH 8,0. Além disso, o comportamento desses tratamentos pode ser explicado pelo valor de pKa (1,02) do TCMTB, pois com a adição de prótons em solução, o composto torna-se instável, devido ao seu caráter de base fraca, consequentemente a clivagem homolítica será mais rápida com a irradiação de luz UV. Em contraste, em condições alcalinas, o composto permanece estável, devido ao seu baixo valor de pKa e isso explica a taxa de fotodegradação mais lenta com pH 8,0. Portanto, o aumento do pH leva a prolongação no tempo de degradação do TCMTB.

Além disso, a degradação do TCMTB pode ter sido facilitada pela produção de radicais *in situ* devido à formação de produtos durante o processo, como o

oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) gerado pela presença de oxigênio dissolvido em solução, corroborando com a degradação do contaminante.

Figura 22. Fotodegradação do TCMTB em pH 2,0, 8,0 e natural (TCMTB = 20 mg L⁻¹).



4.5.2. Fotólise Direta do Efluente do Processo de Remolho e Efluente Simulado do Processo de Remolho

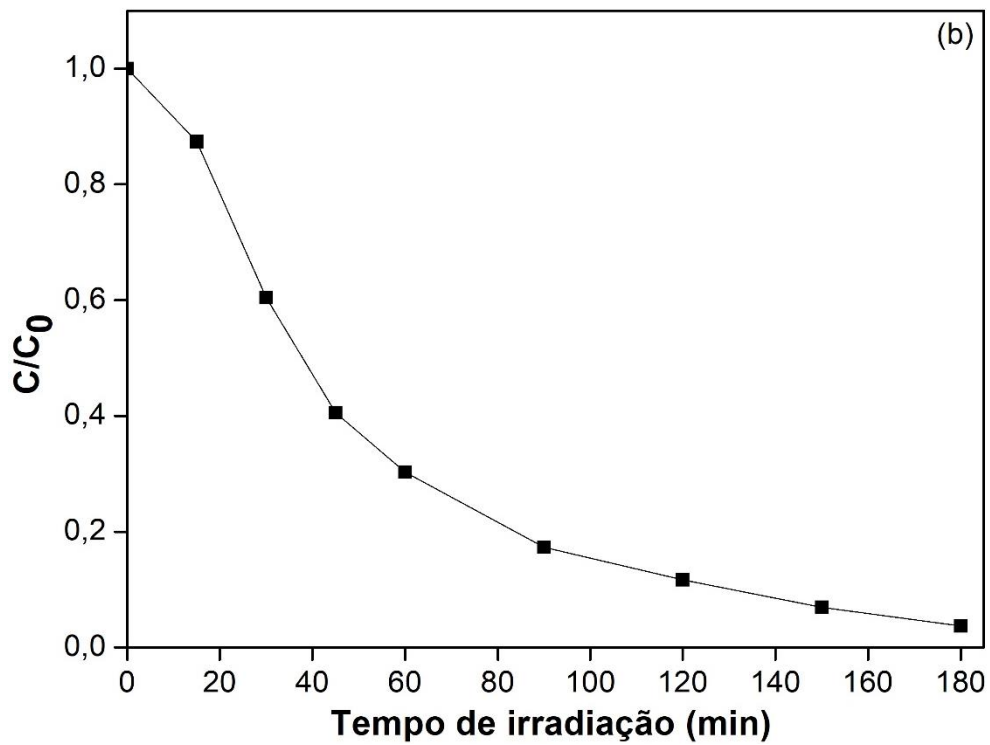
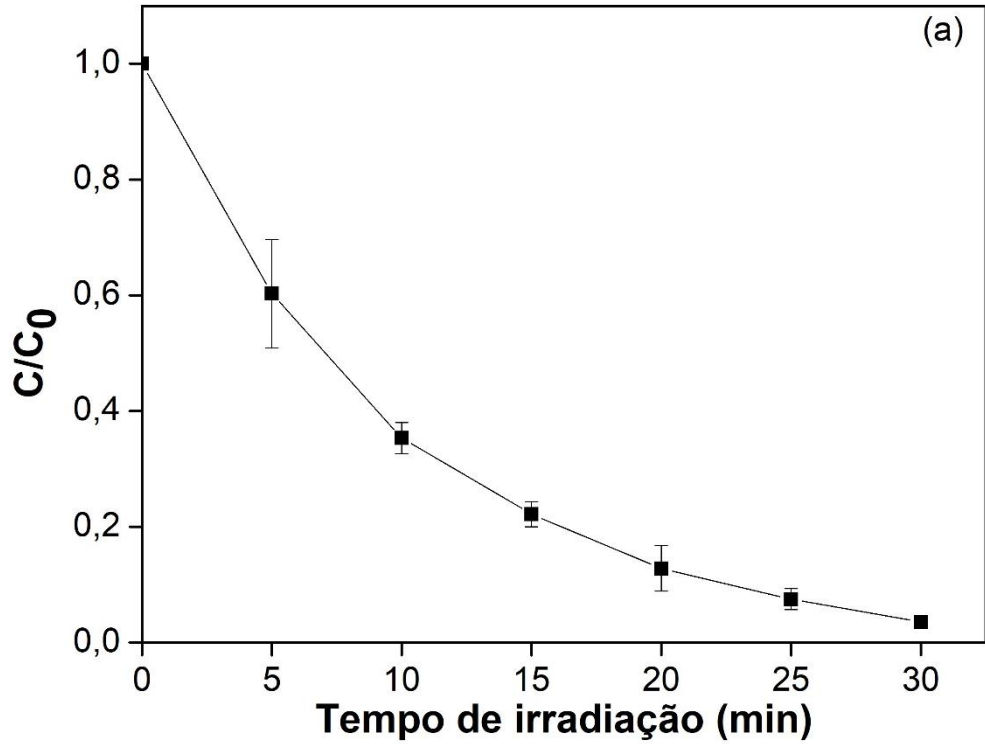
Em muitos trabalhos, os estudos de degradação de compostos por meio de fotólise direta são realizados em soluções aquosas, com água destilada e/ou água Ultrapura. Entretanto estas matrizes não demonstram os potenciais efeitos das substâncias interferentes encontradas em águas residuárias (NORVILL; SHILTON; GUIEYSSE, 2016). Portanto, neste contexto, destaca-se a importância de estudos de fotodegradação com matrizes reais.

A eficiência do processo de fotólise direta em efluente do processo de remolho e efluente simulado do remolho é apresentada na **Figura 23**. A

concentração inicial de TCMTB no efluente da escala piloto foi igual a $40,0 \text{ mg L}^{-1}$ e no efluente simulado cerca de 1000 mg L^{-1} . O estudo mostrou que, após 10 min de fotólise direta, cerca de 65% do TCMTB foi removido para o efluente em escala de laboratório, sendo e a remoção total do contaminante alcançada em 35 minutos (**Figura 23a**). Os resultados do tratamento de fotólise no efluente em escala de laboratório demonstraram o mesmo comportamento quando comparados com os resultados do tratamento das soluções aquosas TCMTB.

A fotodegradação do efluente simulado do processo de remolho demonstrou que após 180 min do processo de fotólise, a concentração do TCMTB em solução foi igual a $36,8 \text{ mg L}^{-1}$ (Figura 23b), destacando a concentração inicial do biocida de 1000 mg L^{-1} . Ao final do tratamento, alcançou-se remoção de 97%. Portanto, esse fato destaca a importância da elevada absorção do biocida pela pele nas etapas em que o composto é adicionado, como já discutido anteriormente. Uma vez que a alta concentração deste contaminante no efluente diminui a eficiência da etapa do tratamento biológico, bem como a remoção do TCMTB nas estações de tratamento de efluentes. Além disso, elevada concentração do contaminante nos efluentes, acarreta na necessidade de maior tempo de exposição à luz, conseqüentemente aumento da demanda energética e elevação dos custos do processo, em escala industrial.

Figura 23. Fotólise direta do (a) efluente do processo de remolho e (b) efluente simulado do processo de remolho ao longo do tempo de irradiação com lâmpada de mercúrio.



4.5.3 Degradação com Fotólise Solar

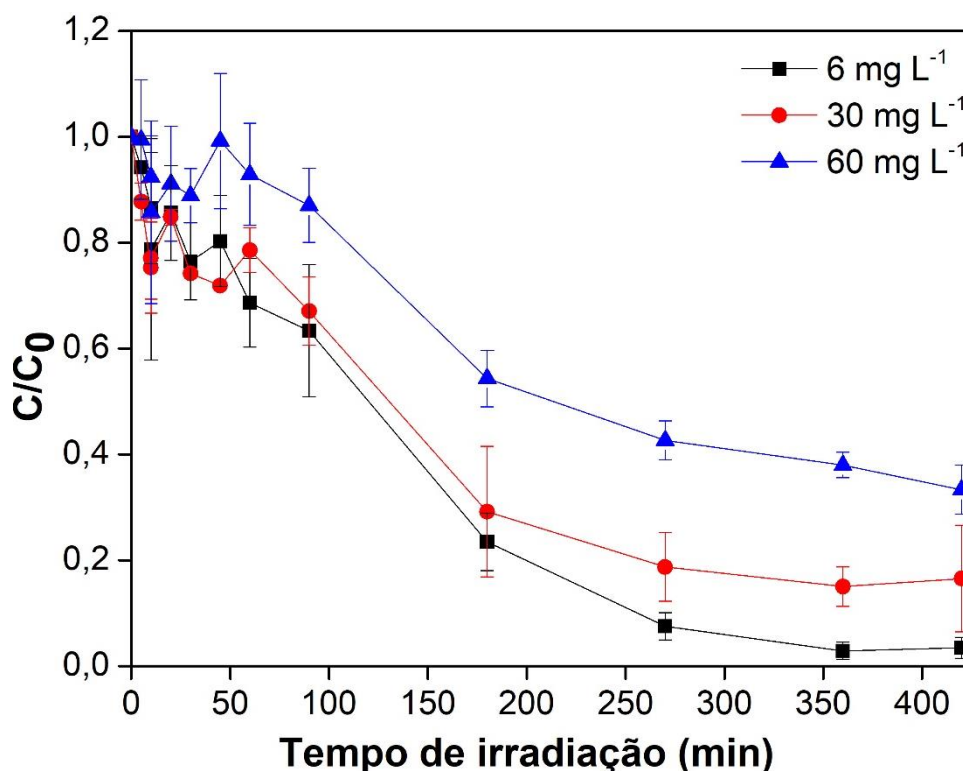
Com o objetivo de comparar a degradação com luz artificial (lâmpada de Hg) com luz natural (radiação solar), foram realizados experimentos com concentrações de 6,0, 30,0 e 60,0 mg L⁻¹ (**Figura 24**). Sabe-se que o sol emite radiação em uma extensa faixa de ondas eletromagnéticas, entretanto a luz solar que atinge a superfície da Terra é composta principalmente por raios UV-A e UV-B, a qual contém apenas uma pequena fração da luz em curtos comprimentos de onda. Assim a degradação de compostos orgânicos é limitada, uma vez que a maioria destes compostos possui sua banda de máxima absorção em curtos comprimentos de onda (BURROWS et al., 2002).

A partir dos resultados foi possível visualizar que durante a primeira hora de exposição contínua à luz, houve remoções de 40, 20 e 10 % para as concentrações de 6,0, 30,0 e 60,0 mg L⁻¹, respectivamente (**Figura 24**). Também foi possível identificar que a degradação foi mais lenta no período inicial do tratamento, até 90 min. Em seguida, em 180 min, a degradação aumentou acentuadamente, com remoções de 76, 54 e 48%. O aumento assinalado da degradação entre os tempos de 90 e 180 min se deve ao aumento da intensidade de radiação solar ao longo do experimento, no qual, o aumento da degradação coincide com o horário de maior intensidade de luz solar, ou seja, às 12 h. Posteriormente, observa-se a diminuição na taxa de degradação, o qual se deve ao mesmo fato, anteriormente citado. Ao final de 7 h de tratamento, foram obtidas degradações de 96, 81 e 64 % para as concentrações de 6,0, 30,0 e 60,0 mg L⁻¹, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com estudos realizados por Brownlee e colaboradores (1992), o qual verificou a rápida degradação do TCMTB quando submetido a fotólise com radiação solar.

Os resultados encontrados, estiveram de acordo com dados reproduzidos de outros autores. Felis e colaboradores (2016), por exemplo, estudando a degradação do composto benzotiazol, utilizando lâmpadas de xenônio (Xe) (1500 W), que simula o espectro de emissão solar, obteve remoções de 97% para um tratamento de 480 min de irradiação da luz. Portanto, observa-se que a fonte de luz é um fator

importante na eficiência do processo de fotodegradação (NORVILL; SHILTON; GUIEYSSE, 2016).

Figura 24. Degradação de soluções de TCMTB por irradiação solar ao longo do período de exposição.



Na literatura, ainda são encontrados muitos estudos sobre degradação de compostos por intermédio de irradiação com luz solar, natural ou artificial. Weidauer e colaboradores (2016), também realizaram estudos por meio da utilização de lâmpada de xenônio (1800 W), com espectro de emissão de 290 a 800 nm, no qual, foram obtidos tempos de meia vida de 2,4 a 8 dias para composto do grupo benzotriazol em concentrações de 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Filipe e colaboradores (2013) obtiveram resultados por meio do estudo da degradação do fungicida *thiran* com lâmpada de Xe (1500 W), obtendo total remoção do composto com 140 min de tratamento fotolítico. Fonseca et al (2011) realizaram estudos sobre a degradação de compostos disruptores endócrinos, por meio da incidência de luz natural, resultando em 100 % de remoção para o hormônio estrogênio após 120 dias de

exposição ao sol. Assim, é possível considerar a fotólise, pela incidência de luz solar, como um importante mecanismo de degradação de diversos contaminantes, tal qual em matrizes ambientais ou em soluções aquosas.

4.6 Degradação com Ozônio (O₃)

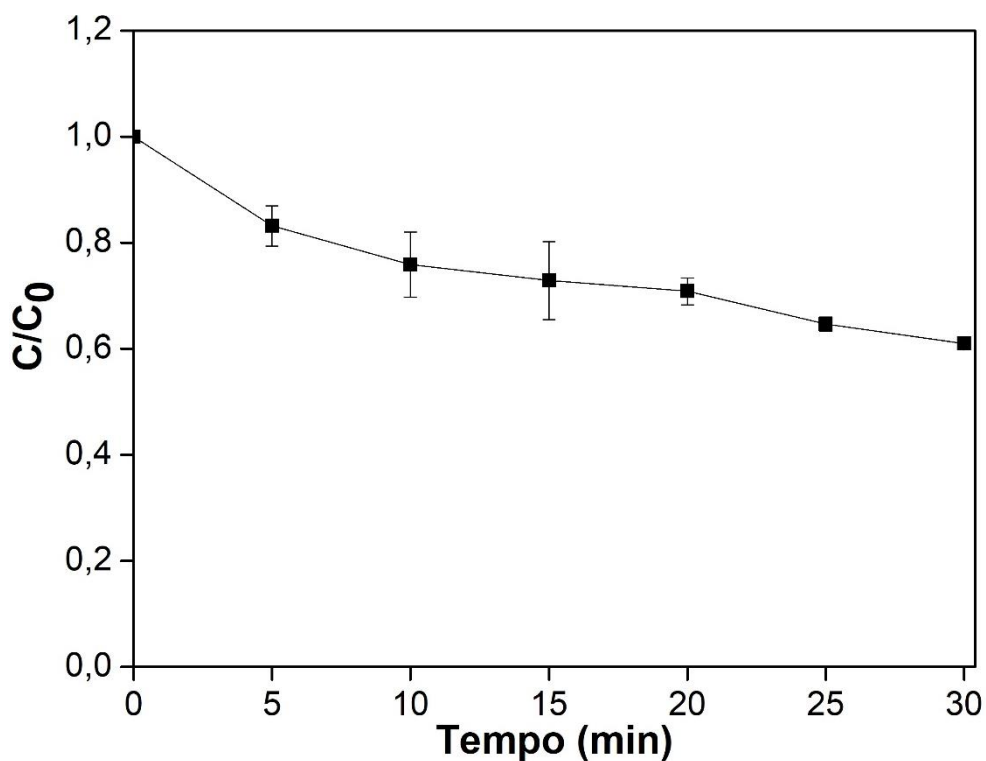
Sabe-se que o ozônio reage com compostos orgânicos, particularmente aqueles que contém anéis ou heteroátomos aromáticos insaturados, por meio de duas diferentes vias: primeiro pode ocorrer a interação por meio da reação direta com a molécula de ozônio e segundo, através da ação de oxidantes secundários produzidos a partir do ozônio em meio aquoso (MISÍK et al., 2011; PUSPITA; RODDICK; PORTER, 2015; ROSAL et al., 2010).

A partir dos resultados obtidos, foi possível observar que houve uma degradação de 40% ao final de 30 min do tratamento oxidativo (**Figura 25**). A baixa degradação com o ozônio está relacionado com a alta estabilidade do composto (BAHNMÜLLER et al., 2015) e também ao pH do meio aquoso (pH 6,0), pois é reportado na literatura que as reações com ozônio são altamente dependentes do pH da solução. Em pH elevados (pH < 8,0) ocorre um aumento da decomposição do ozônio em radicais hidroxila, os quais são responsáveis pela oxidação dos compostos presentes no meio (HANSEN et al., 2016; VON GUNTEN, 2003; YUAN et al., 2015).

Vale ressaltar que para o tratamento por fotólise direta com lâmpada de mercúrio, o tempo de exposição necessário, para a remoção do contaminante em solução aquosa, se deu em 30 min. O mesmo fato não é observado pela técnica de degradação com O₃, na qual 30 min de tratamento não foi eficaz para a remoção total do composto em solução. Além disso, é reportado na literatura que o ozônio é muitas vezes proposto como um tratamento alternativo ou adicional que tem potencial para reduzir ou eliminar alguns contaminantes, entretanto, como o ozônio é altamente reativo, pode induzir a formação de produtos com maior toxicidade que o composto de estudo inicial (LAJEUNESSE et al., 2013; WANG et al., 2017). Este

fato, destaca a importância de encontrar outras rotas eficientes para aplicação em tratamento de águas e/ou efluentes.

Figura 25. Degradação de soluções de TCMTB com oxidante ozônio ao longo do período de exposição ao O₃.



4.7 Estudo Cinético da Degradação do TCMTB

4.7.1 Cinética de Degradação por Fotólise Direta com Lâmpada de Mercúrio

Estudos anteriores sugerem que a fotólise direta de compostos orgânicos é frequentemente descrita pela equação de primeira ordem (Miller e Olejnik, 2001; Felis et al., 2016). Além disso, a teoria destaca que as concentrações iniciais dos compostos ($C_0 < 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) resultam na decomposição de acordo com o modelo de

reação de pseudo-primeira ordem (FELIS; SOCHACKI; MAGIERA, 2016). Assim, como pode ser visto neste trabalho, os resultados da degradação do TCMTB encontrados obedecem à cinética da pseudo-primeira ordem. A constante cinética para a degradação foi obtida com uma relação linear de $\ln C/C_0$ versus t (tempo) mostrada na **Tabela 12**. Foi observado que a constante cinética de pseudo-primeira ordem que descreve a fotodegradação do TCMTB tem pouca variação nas concentrações de estudos. Também foram calculados os valores dos tempos meia vida ($t_{1/2}$) na faixa de 3 min, para as concentrações do biocida em solução aquosa. Uma comparação das constantes de taxa de pseudo-primeira ordem de TCMTB não revelou diferenças significativas entre os ensaios realizados em diferentes concentrações.

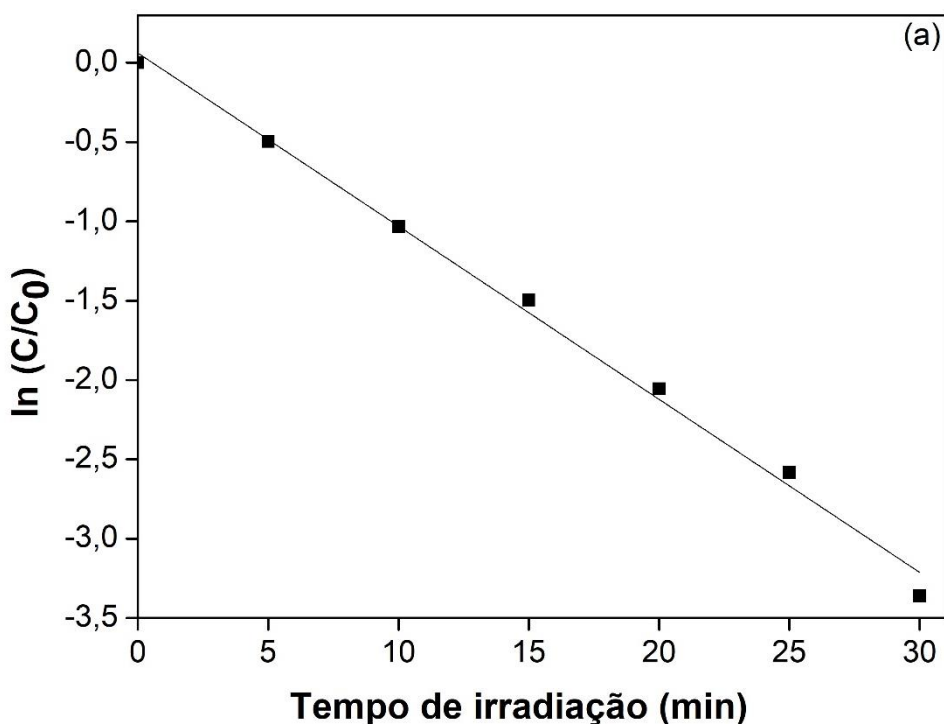
Os experimentos com a variação do pH, demonstrou que o TCMTB é rapidamente fotodegradado a pH 2,0 ($k = 0,471 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,855$), e em pH 8,0 ($k = 0,135 \text{ min}^{-1}$; $R^2 = 0,997$). Sendo assim, quando comparada em ordem de grandeza com o meio ácido, a velocidade de degradação do TCMTB decai três vezes. Este fato pode ser explicado devido ao maior coeficiente de absorção molar do TCMTB a pH 2,0 e também ao seu baixo valor de pK_a .

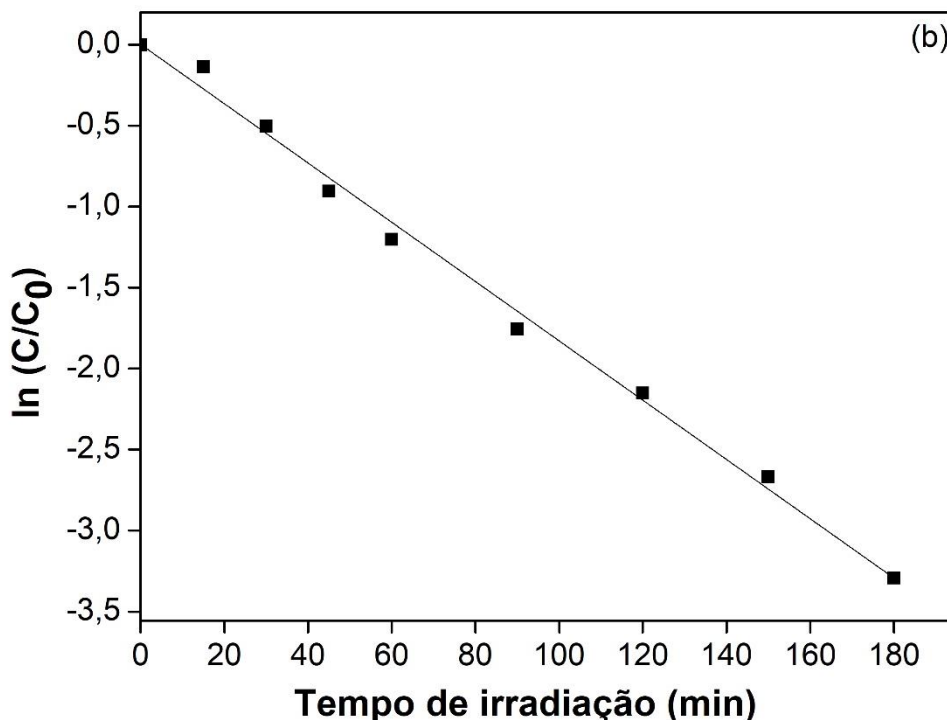
O estudo cinético realizado para o tratamento do efluente do processo de remolho e efluente simulado do processo de remolho demonstrou que o TCMTB é propenso a ser degradado por fotólise direta em baixa concentração, uma vez que a constante cinética obtida para este processo foi de $0,109 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,997$) para o efluente do processo de remolho (**Figura 26a**) e $0,0185 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,996$) para o efluente simulado do processo (**Figura 26b**). O baixo valor da constante de fotodegradação do efluente simulado é devido à alta concentração do contaminante em solução, podendo ser considerado relativamente persistente em ambientes aquáticos com coeficiente de partição octanol/água ($\log K_{ow}$) de 3,3 (CASTRO; WESTPHAL; FILLMANN, 2011; HINOJOSA; WRÓBEL; WRÓBEL, 2002).

Tabela 12. Parâmetros cinéticos da degradação fotoquímica de soluções de TCMTB por fotólise direta com lâmpada de UV.

TCMTB (mg L ⁻¹)	<i>k</i> (min ⁻¹) ^a	<i>R</i> ²	<i>t</i> _{1/2} (min) ^b
3,0	0,166	0,929	4,156
5,0	0,111	0,933	6,239
8,0	0,313	0,971	2,215
11,0	0,227	0,995	3,059
16,0	0,321	0,997	2,161
20,0	0,223	0,995	3,107
23,0	0,186	0,947	3,733
27,0	0,161	0,981	4,295
35,0	0,130	0,956	5,324
40,0	0,261	0,961	2,654
45,0	0,209	0,978	3,323

Figura 26. Cinética de degradação do TCMTB (a) no efluente de escala de laboratório e (b) efluente simulado.





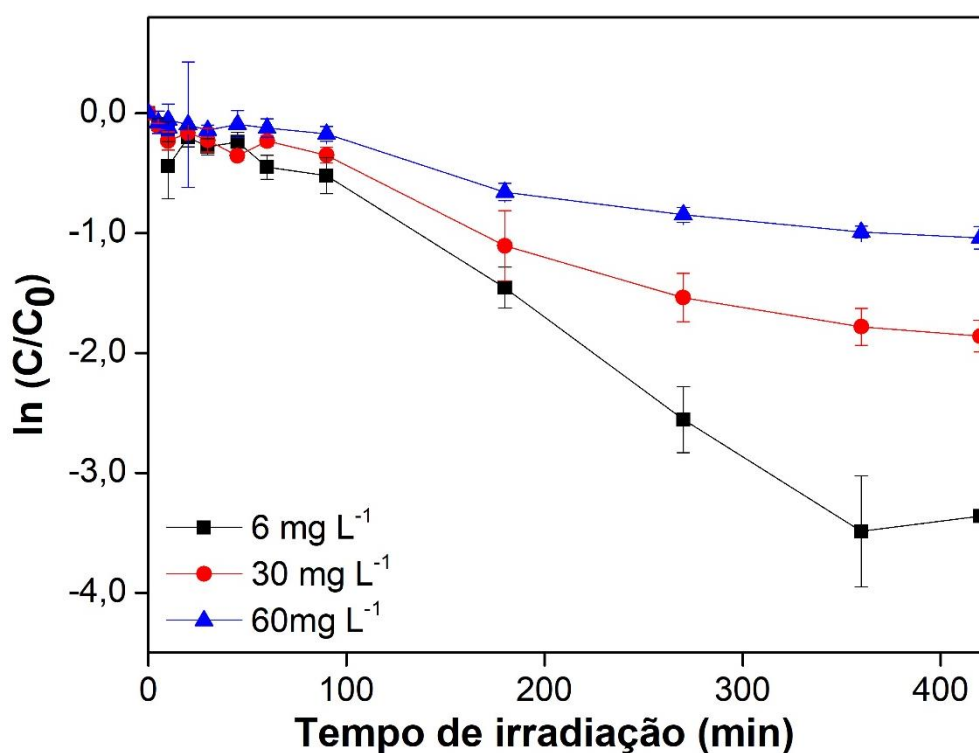
4.7.2 Cinética de Degradação por Fotólise Solar

Por meio da determinação dos parâmetros cinéticos da degradação do TCMTB por fotólise solar (**Tabela 13**), é possível observar que, em ordem de grandeza, a fotólise com lâmpada tem velocidade 40 vezes maior quando comparada à solar. Além disso, observa-se que a constante cinética diminui por um fator de duas vezes para cada concentração, na fotólise solar. Também se nota o tempo de meia vida prologado, de aproximadamente 80, 150 e 270 min para as concentrações de 6, 30 e 60 mg L⁻¹, respectivamente. Estes resultados evidenciam a estabilidade do TCMTB em sistemas aquáticos (**Figura 27**). Entretanto, é importante ressaltar que a emissão dos raios solares emitidos pelo sol diferem aos emitidos pela lâmpada de mercúrio.

Além disso, é possível observar que durante 90 min iniciais do processo de fotólise, a cinética de degradação é lenta, em seguida observa-se um aumento na taxa de degradação no período de 90 e 270 min. Este fato pode ser explicado devido a elevação da temperatura, resultado do aumento da radiação solar durante o experimento.

Tabela 13. Parâmetros cinéticos da degradação fotoquímica TCMTB por fotólise solar.

TCMTB (mg L ⁻¹)	<i>k</i> (min ⁻¹) ^a	<i>R</i> ²	<i>t</i> _{1/2} (min) ^b
6,0	0,0087	0,975	79,672
30,0	0,0046	0,969	150,684
60,0	0,0026	0,963	266,595

Figura 27. Cinética de degradação do TCMTB por fotólise solar.

Capítulo V

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da avaliação dos resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior, foram obtidas as seguintes conclusões:

- Por meio da determinação do coeficiente de absorção molar, foram obtidos valores de 20489 e 11317 $M^{-1} cm^{-1}$ para os comprimentos de onda de 220 e 280nm, respectivamente, em pH 5,0. Assim, observa-se que o composto possui alta absorção de luz, ou seja, elevado coeficiente de absorção molar, demonstrando que a fotólise é uma rota alternativa para a sua remoção.

- Os experimentos realizados para identificar a estabilidade do TCMTB demonstraram que o composto se mantém estável quando submetido a hidrólise, tanto em condições ácidas e alcalinas. Foi observada uma baixa degradação em concentrações de 3,0 $mg L^{-1}$ e em pH 8,0.

- Através da otimização da SPE foi observado que entre os fatores estudados, volume de solvente e volume de amostra, apenas o volume de solvente foi significativo de acordo com o estudo estatístico. Assim, foi possível determinar as condições teóricas ideais que maximizam a recuperação do TCMTB nos efluentes. As condições escolhidas para trabalhos foram 6 mL de acetonitrila como solvente extrator e 100 mL da amostra para percolação.

- Mediante o estudo da extração do TCMTB, foi observado que a matriz tem um efeito a diminuir a recuperação do TCMTB nos efluentes, em torno de 25%, contudo ainda foi possível extrair o composto do efluente. Os experimentos de SPE, realizados nos efluentes produzidos em laboratório, proveniente de cada etapa do processamento do couro, evidenciaram que há concentração remanescente do TCMTB nos efluentes das etapas de curtimento. Assim, a presença do biocida nas águas residuárias pode prejudicar a etapa do tratamento biológico na estação de tratamento de efluentes.

- O estudo da degradação fotoquímica do TCMTB utilizando lâmpada de vapor de mercúrio demonstrou que o composto é totalmente degradado com tratamento fotolítico em 30 min. Este comportamento foi observado para toda a faixa de concentração estudada. Além disso, foi observado que o comprimento de onda de absorção do TCMTB (220 e 280 nm) difere do comprimento de onda de emissão da fonte de luz empregada na degradação (550 e 580 nm). Assim, observou-se que a lâmpada de mercúrio de alta pressão emite energia suficiente para romper as ligações químicas do composto e ocasionar a degradação.

- Por meio do estudo do efeito do pH na degradação fotolítica do TCMTB, foi observado que em condições ácidas (pH 2,0) a taxa de degradação é acelerada, fato contrário é observado em condições alcalinas (pH 8,0), na qual ocorre a redução da constante cinética de degradação do TCMTB.

- O estudo de degradação realizado nos efluentes produzidos do processo de remolho e efluente simulado do processo de remolho evidenciou que a fotólise é eficiente para a remoção do composto em matriz real. Para o efluente real, o composto foi totalmente degradado com 30 min de exposição a luz, observando que o resultado foi similar ao tratamento em solução aquosa. No efluente simulado, 180 min de degradação não foram suficientes para a total degradação do TCMTB, em consequência da alta concentração do biocida em meio aquoso.

- Na fotólise solar, foi observado que a degradação do TCMTB não foi completa, obtendo um percentual de 96, 81 e 64 % para as concentrações de 6,0,

30,0 e 60,0 mg L⁻¹, respectivamente, para 7h de exposição a luz. Foi evidenciado ainda que a cinética de degradação da fotólise solar se deu 40 vezes mais lenta quando comparada a fotólise com lâmpada de mercúrio.

- A degradação do TCMTB por ozônio demonstrou que esta técnica de degradação não é eficaz, nas condições utilizadas, para a remoção do contaminante, uma vez que alcançou remoções de 40 % com 30 min de tratamento, quando comparada às técnicas de degradação de fotólise direta com lâmpada e fotólise solar. Este fato evidencia a estabilidade do composto frente a agentes oxidantes.

Portanto, por meio dos resultados obtidos, este trabalho demonstra a potencialidade da utilização de radiação UV para a degradação de contaminantes emergentes como o TCMTB, seja utilizando fotólise direta (luz artificial), ou radiação solar (luz natural).

TRABALHO FUTUROS

Os resultados promissores obtidos neste trabalho possibilitam a realização de muitas pesquisas, dentre as que se destacam:

- Avaliar a toxicidade do TCMTB e também a toxicidade do efluente;

- Estudar outras variáveis para a extração do TCMTB por meio de extração em fase sólida, com o objetivo de obter melhores resultados em matrizes reais;

- Realizar a identificação dos fotoprodutos formados durante o processo de degradação por fotólise direta com lâmpada de radiação UV e fotólise solar;

- Realizar o estudo de fotólise direta aplicando diferentes lâmpadas, como xenônio e argônio, além de variar a potência da lâmpada utilizada;

- Estudar a degradação do TCMTB por meio de processos associados e também aplicar estes tratamentos em efluentes reais;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES DE LIMA RIBEIRO, F. et al. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Quim. Nova**, v. 31, n. 1, p. 164–171, 2008.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R. Oxidation of benzothiazole, 2-mercaptobenzothiazole and 2-hydroxybenzothiazole in aqueous solution by means of H₂O₂/UV or photoassisted Fenton systems. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 76, n. 2, p. 196–202, 2001.

ASIMAKOPOULOS, A. G. et al. Benzotriazoles and benzothiazoles in human urine from several countries: A perspective on occurrence, biotransformation, and human exposure. **Environment International**, v. 59, n. May, p. 274–281, 2013.

AVAGYAN, R. et al. Benzothiazole, benzotriazole, and their derivatives in clothing textiles—a potential source of environmental pollutants and human exposure. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 8, p. 5842–5849, 2015.

BAHNMÜLLER, S. et al. Degradation rates of benzotriazoles and benzothiazoles under UV-C irradiation and the advanced oxidation process UV/H₂O₂. **Water Research**, v. 74, p. 143–154, 2015.

BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, 2003.

BENITEZ, F. J. et al. Photolysis of model emerging contaminants in ultra-pure water: Kinetics, by-products formation and degradation pathways. **Water Research**, v. 47, p. 870–880, 2013.

BERGAMASCO, A. M. D. D. et al. Contaminantes químicos em águas destinadas ao consumo humano no Brasil. **Cad. Saúde Colet.**, v. 19, n. 4, p. 479–486, 2011.

BERTOLDI, C. F. et al. Métodos analíticos para determinação de compostos em efluentes de curtume. **Revista do Couro**, v. 3, p. 68–75, 2017.

BESTER, K. **Personal Care Compounds in the Environment**. [s.l.] WILEY-VCH, 2006.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Presença de poluentes emergentes no meio ambiente. **Revista de Ciência Tecnologia**, v. 6, n. 1, p. 57–68, 2006.

BLETSSOU, A. A. et al. Targeted and non-targeted liquid chromatography-mass spectrometric workflows for identification of transformation products of emerging pollutants in the aquatic environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 66, p. 32–44, 2015.

BOLONG, N. et al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, v. 238, n. 1–3, p. 229–246, 2009.

BOREEN, A. L.; ARNOLD, W. A.; MCNEILL, K. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review. **Aquatic Sciences**, v. 65, p. 320–341, 2003.

BOROWSKA, E.; FELIS, E.; KALKA, J. Oxidation of benzotriazole and benzothiazole in photochemical processes: Kinetics and formation of transformation products. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 852–863, 2016.

BRIENZA, M. et al. Use of solar advanced oxidation processes for wastewater treatment: Follow-up on degradation products, acute toxicity, genotoxicity and estrogenicity. **Chemosphere**, v. 148, p. 473–480, abr. 2016.

BROWNLEE, B. G. et al. Aquatic environmental chemistry of 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole and related benzothiazoles. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 11, n. 8, p. 1153–1168, 1992.

BRYANT, S. D., HURLOW, E. L., WHITTEMORE, M. S. A New Antifungal Agent for the Leather Industry: S-Hexyl-S'-Chloromethylcyanodithiocarbamate (CHED). **Journal of the Society of Leather Technologists**, v. 95, p. 07–10, 2011.

BURROWS, H. D. et al. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 67, p. 71–108, 2002.

CABEZA, Y. et al. Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). **Journal of Hazardous Materials**, v. 239–240, p. 32–39, 2012.

CAMPOS-MAÑAS, M. C. et al. Fast determination of pesticides and other contaminants of emerging concern in treated wastewater using direct injection coupled to highly sensitive ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1507, p. 84–94, 2017.

CANELA, M. C.; FOSTIER, A. H.; GRASSI, M. T. A química ambiental no Brasil nos 40 anos da SBQ. **Quim. Nova**, v. 40, n. 6, p. 634–642, 2017.

CARLSON, J. C. et al. Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution. **Water Research**, v. 84, p. 350–361, 2015.

CARSON, R. **Silent Spring revisited**. Boston: Houghton Mifflin, 1988.

CASTRO, Í. B.; WESTPHAL, E.; FILLMANN, G. Tintas anti-incrustantes de terceira geração: novos biocidas no ambiente aquático. **Quim. Nova**, v. 34, n. 6, p. 1021–1031, 2011.

CATALLO, W. J.; JUNK, T. Transformation of benzothiazole in estuarine

sediments. **Journal of Environmental Quality**, v. 34, n. 5, p. 1746–1754, 2005.

CAVICCHIOLI, A.; GEBHARDT, I.; GUTZ, R. Uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. **Quim. Nova**, v. 26, n. 6, p. 913–921, 2003.

CÉSPEDES, R. et al. Chemical monitoring and occurrence of alkylphenols, alkylphenol ethoxylates, alcohol ethoxylates, phthalates and benzothiazoles in sewage treatment plants and receiving waters along the ter River basin (Catalonia, N. E. Spain). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 385, n. 6, p. 992–1000, 2006.

CHEN, Z.-F. et al. Determination of biocides in different environmental matrices by use of ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 404, n. 10, p. 3175–88, dez. 2012a.

CHEN, Z. F. et al. Determination of biocides in different environmental matrices by use of ultra-high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 404, n. 10, p. 3175–3188, 2012b.

CICB. Exportações brasileiras de couros e peles abril 2017 1 - análise das exportações brasileiras de couros e peles. p. 6, 2017.

COLBORN, T.; DUMANOSKI, D.; MYERS, J. P. **Our Stolen Future : Are We Threatening Our Fertility, Intelligence and Survival?-A Scientific Detective Story**. New York: Dutton, 1996.

COMTOIS-MAROTTE, S. et al. Analysis of emerging contaminants in water and solid samples using high resolution mass spectrometry with a Q Exactive orbital ion trap and estrogenic activity with YES-assay. **Chemosphere**, v. 166, p. 400–411, 2017.

COOPER, M.; GUTTERRES, M.; MARCILIO, N. Environmental Developments and Researches in Brazilian Leather Sector. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v. 95, n. 6, p. 243–249, 2011.

CORADA-FERNÁNDEZ, C. et al. Effects of extreme rainfall events on the distribution of selected emerging contaminants in surface and groundwater: The Guadalete River basin (SW, Spain). **Science of The Total Environment**, v. 605, p. 770–783, 2017.

DANIELS, C. R.; SWAN, E. P. HPLC Assay of the Anti-Stain Chemical TCMTB Applied to Lumber Surfaces. **Journal of chromatographic science**, v. 25, n. January, p. 43–45, 1987.

DE LA CRUZ, N. et al. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46, p. 1947–1957, 2012.

DE WEVER, H.; VERACHTERT, H. Biodegradation and toxicity of benzothiazoles. **Water Research**, v. 31, n. 11, p. 2673–2684, 1997.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p. 442–448, 2011.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, p. 442–448, 2011.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. p. 167–176, 2015.

DIMPE, K. M.; NOMNGONGO, P. N. Current sample preparation methodologies for analysis of emerging pollutants in different environmental matrices. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 82, p. 199–207, 2016.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos fenton e foto-fenton. **Quimica Nova**, v. 35, n. 7, p. 1381–1387, 2012.

EICHER, T.; HAUPTMANN, S.; SPEICHER, A. **The Chemistry of Heterocycles**. 2. ed. Weinheim: Willey-VCH, 2012.

ERGER, C.; SCHMIDT, T. C. Disk-based solid-phase extraction analysis of organic substances in water. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 61, p. 74–82, 2014.

ESTRADA-ARRIAGA, E. B. et al. Assessment of full-scale biological nutrient removal systems upgraded with physico-chemical processes for the removal of emerging pollutants present in wastewaters from Mexico. **Science of The Total Environment**, v. 571, p. 1172–1182, 2016.

FARRÉ, M. et al. Green analytical chemistry in the determination of organic pollutants in the aquatic environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, p. 1347–1362, 2010.

FELIS, E.; SOCHACKI, A.; MAGIERA, S. Degradation of benzotriazole and benzothiazole in treatment wetlands and by artificial sunlight. **Water Research**, v. 104, p. 441–448, 2016.

FERRER, I.; BARCELÓ, D. Simultaneous determination of antifouling herbicides in marina water samples by on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 854, n. 1, p. 197–206, 1999.

FIEHN, O.; REEMTSMA, T.; JEKEL, M. Extraction and analysis of various benzothiazoles from industrial wastewater. **Analytica Chimica Acta**, v. 295, n. 3, p. 297–305, 1994.

FILIFE, O. M. S. et al. Photodegradation of the fungicide thiram in aqueous solutions. Kinetic studies and identification of the photodegradation products by HPLC-MS/MS. **Chemosphere**, v. 91, n. 7, p. 993–1001, 2013.

FISCHER, A. et al. Decision support for water quality management of contaminants of emerging concern. **Journal of Environmental Management**, v. 193, p. 360–372, 2017.

FONSECA, A. P.; LIMA, D. L. D.; ESTEVES, V. I. Degradation by solar radiation of estrogenic hormones monitored by UV-visible spectroscopy and capillary electrophoresis. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 215, n. 1–4, p. 441–447, 2011.

FONT, J. et al. Determination of TCMTB and other fungicides in leather. **J Am Leather Chem Assoc Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 106, n. 11, p. 341–348, 2011.

FONT, J. et al. Determination of fungicides in residual tanning floats using solid phase micro extraction. **Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 108, n. 2, p. 41–47, 2013.

FONTOURA, J. T. et al. Performance of Antimicrobial Agents for the Preservation of Chrome Leather. **The Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 111, p. 221–229, 2016a.

FONTOURA, J. T. DA et al. Performance of Microbicides for the Preservation of Vegetable Tanned Leather. **The Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 111, p. 259–266, 2016b.

FONTOURA, J. T. DA; GUTTERRES, M. Damage of Pickled Hides, Wet-blue Leather and Vegetable Tanned Leather Due to Biodeterioration. **The Journal of the American Leather Chemists Association**, v. 110, p. 138–144, 2015.

FONTOURA, J. T. DA; ROLIM, G.; GUTTERRES, M. Influência da intensidade luminosa e da concentração de efluente de curtume na produção de biomassa e na remoção de nitrogênio amoniacal e fósforo pela microalga *Scenedesmus* sp. **10º Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**, 2016.

FRIES, E.; GOCHT, T.; ORG KLASMEIER, J. Occurrence and distribution of benzothiazole in the Schwarzbach watershed (Germany). **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, p. 2838–2843, 2011.

FUCK, W. F.; GUTTERRES, M. Produtos químicos perigosos e de uso restrito. **Tecnicoiro**, p. 82–89, 2008.

GEISSEN, V. et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015.

GHATTAS, A.-K. et al. Anaerobic biodegradation of (emerging) organic contaminants in the aquatic environment. **Water Research**, v. 116, p. 268–295, 2017.

GIGER, W. Hydrophilic and amphiphilic water pollutants: Using advanced analytical methods for classic and emerging contaminants. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 393, n. 1, p. 37–44, 2009.

GLASSMEYER, S. T. et al. Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States ☆. **Science of the Total Environment**, v. 581–582, p. 909–922, 2016.

GLASSMEYER, S. T. et al. Nationwide reconnaissance of contaminants of emerging concern in source and treated drinking waters of the United States. **Science of the Total Environment**, v. 581–582, p. 909–922, 2017.

GOMES, C. S.; PICCIN, J. S.; GUTTERRES, M. Optimizing adsorption parameters in tannery-dye-containing effluent treatment with leather shaving waste. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 99, p. 98–106, jan. 2016.

GRAZIELI, C.; DA SILVA, A.; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Quim. Nova**, v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011.

GUTTERRES, M.; AQUIM, P. M. DE. Chapter 5: Wastewater Reuse Focused on Industrial Applications. In: Londres: Springer US, 2013. p. 40.

GUTTERRES, M.; MELLA, B. Chromium in Tannery Wastewater. In: **Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety**. [s.l.] RSC Publishing, 2015. p. 314–338.

HANSEN, K. M. S. et al. Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater - ozone lifetime and required ozone dose. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 507–514, jan. 2016.

HINOJOSA, L.; WRÓBEL, K.; WRÓBEL, K. Indirect extraction-spectrophotometric determination of 2-(thiocyanomethylthiol)benzothiazole in chrome tanning liquors after its breakdown to 2-mercaptobenzothiazole. **Talanta**, v. 56, n. 3, p. 515–521, 2002.

HUTZINGER, O.; BARCELO, D.; KOSTIANOY, A. **The Handbook of Environmental Chemistry**. [s.l.: s.n.]. v. 5

JARDIM, I. C. S. F. Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas. **Scientia Chromatographica Vol.2**, v. 2, n. 1, p. 13–25, 2010.

JIN, X. et al. Direct photolysis of oxytetracycline: Influence of initial concentration, pH and temperature. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 332, p. 224–231, 2017.

JOVER, E.; MATAMOROS, V.; BAYONA, J. M. Characterization of benzothiazoles, benzotriazoles and benzosulfonamides in aqueous matrixes by solid-phase extraction followed by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v.

1216, n. 18, p. 4013–4019, 2009.

KASHIYAMA, E. et al. Antitumor benzothiazoles. 8. Synthesis, metabolic formation, and biological properties of the C- and N-oxidation products of antitumor 2-(4-aminophenyl)benzothiazoles. **Journal of medicinal chemistry**, v. 42, n. 20, p. 4172–84, 7 out. 1999.

KENNEDY, M. J. High-performance Liquid Chromatographic Analysis of Preservative- Treated Timber for 2- (Thiocyanomethylthio) benzothiazole and Methylene Bisthiocyanate. **ANALYST**, v. 111, p. 701–705, 1986.

KINDLEIN JÚNIOR, W.; CÂNDIDO, L. H. A.; GUANABARA, A. S. Proposal of wet blue leather remainder and synthetic fabrics reuse. **Journal of Cleaner Production**, v. 16, n. 16, p. 1711–1716, 2008.

KIROUNANI-HARANI, H. Microbial and photolytic degradation of benzothiazoles in water and wastewater. **Dissertation, Technische Universität Berlin**, 2003.

KLOEPFER, A.; JEKEL, M.; REEMTSMA, T. Determination of benzothiazoles from complex aqueous samples by liquid chromatography–mass spectrometry following solid-phase extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1058, n. 1, p. 81–88, 2004.

KLOEPFER, A.; JEKEL, M.; REEMTSMA, T. Occurrence, sources, and fate of benzothiazoles in municipal wastewater treatment plants. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 10, p. 3792–3798, 2005.

KOK, S. H. L. et al. Synthesis and anti-cancer activity of benzothiazole containing phthalimide on human carcinoma cell lines. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 16, n. 7, p. 3626–3631, 2008.

KOSCHORRECK, J. Let's leave the cave - NORMAN meets Plato. **Norman Bulletin**, n. 5, p. 36, 2016.

KOUMAKI, E. et al. Degradation of emerging contaminants from water under natural sunlight: The effect of season, pH, humic acids and nitrate and identification of photodegradation by-products. **Chemosphere**, v. 138, p. 675–681, 2015.

LAJEUNESSE, A. et al. Ozone oxidation of antidepressants in wastewater - Treatment evaluation and characterization of new by-products by LC-QToFMS. **Chemistry Central journal**, v. 7, p. 1–15, 2013.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia líquida moderna: HPLC/CLAE**. Campinas-SP: [s.n.].

LEEMING, W. B. H. **Thermal and photolytic degradation of polypropylene**. [s.l: s.n.].

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, mar. 1993.

LOI, C. H. et al. Development of a solid-phase extraction liquid chromatography tandem mass spectrometry method for benzotriazoles and benzothiazoles in wastewater and recycled water. **Journal of Chromatography A**, v. 1299, p. 48–57, 2013.

LOPEZ, B. et al. Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. **Science of the Total Environment**, The, v. 518–519, p. 562–573, 2015.

LUIZ, J.; JÚNIOR, R.; RÉ-POPPI, N. Determination of organochlorine pesticides in ground water samples using solid-phase microextraction by gas chromatography-electron capture detection. **Talanta**, v. 72, p. 1833–1841, 2007.

LUTTERBECK, C. A. et al. Degradation of cyclophosphamide and 5-fluorouracil by UV and simulated sunlight treatments: Assessment of the enhancement of the biodegradability and toxicity. **Environmental Pollution**, v. 208, p. 467–476, 2016.

MACHADO, K. C. et al. A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 138–146, 2016.

MAGI, E. et al. Emerging pollutants in aquatic environments: monitoring of UV filters in urban wastewater treatment plants. **Analytical Methods**, v. 5, p. 428–433, 2012.

MALOUKI, M. A.; RICHARD, C.; ZERTAL, A. Photolysis of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous medium: Laboratory and field experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 167, n. 2, p. 121–126, 2004.

MATAMOROS, V.; RODRÍGUEZ, Y.; ALBAIGÉS, J. A comparative assessment of intensive and extensive wastewater treatment technologies for removing emerging contaminants in small communities. **Water Research**, v. 88, p. 777–785, 2016.

MCDONNELL, G.; RUSSELL, A. A. D. Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance. **Clinical Microbiology Reviews**, v. 12, n. 1, p. 147–179, 1999.

MEDITERRANEAN, W. et al. Contaminants of emerging concern in the open sea waters of the Western Mediterranean. 2017.

MELLA, B. Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). p. 106, 2013.

MELLA, B. et al. Utilization of tannery solid waste as an alternative biosorbent for acid dyes in wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 137–145, 2017a.

MELLA, B. et al. Treatment of Leather Dyeing Wastewater with Associated Process of Coagulation-Flocculation/Adsorption/Ozonation. **Ozone: Science & Engineering**, v. 0, n. 0, p. 1–8, 2017b.

MELLA, B.; GLANERT, A. C.; GUTTERRES, M. Removal of chromium from tanning wastewater and its reuse. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 195–201, 2015.

MENESES, E. S.; ARGUELHO, M. L. P. M.; ALVES, J. P. H. Electroreduction of the antifouling agent TCMTB and its electroanalytical determination in tannery wastewaters. **Talanta**, v. 67, n. 4, p. 682–685, 2005.

MIKSCH, K. et al. R&D priorities in the field of sustainable remediation and purification of agro- industrial and municipal wastewater. **New Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 128–132, 2015.

MISÍK, M. et al. Impact of ozonation on the genotoxic activity of tertiary treated municipal wastewater. **Water Research**, v. 45, n. 12, p. 3681–3691, 2011.

MO, W. et al. Synthesis and Biological Activity of. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 24, n. July, p. 5–9, 2009.

MURGOLO, S. et al. A new supported TiO₂ film deposited on stainless steel for the photocatalytic degradation of contaminants of emerging concern. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 103–111, 2017.

NACCARATO, A. et al. Simultaneous determination of benzothiazoles, benzotriazoles and benzosulfonamides by solid phase microextraction-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in environmental aqueous matrices and human urine. **Journal of chromatography. A**, v. 1338, p. 164–73, 18 abr. 2014.

NAWROCKI, S. T. et al. Comparative aquatic toxicity evaluation of 2-(thiocyanomethylthio)benzothiazole and selected degradation products using *Ceriodaphnia dubia*. **Archives of environmental contamination and toxicology**, v. 48, n. 3, p. 344–50, abr. 2005.

NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C. A fotoquímica básica e aplicada no brasil durante os últimos 40 anos. **Quim. Nova**, v. 40, n. 6, p. 675–679, 2017.

NORMAN. **Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances**. Disponível em: <<http://www.norman-network.net/?q=node/19>>.

NORVILL, Z. N.; SHILTON, A.; GUIEYSSE, B. Emerging contaminant degradation and removal in algal wastewater treatment ponds: Identifying the research gaps. **Journal of Hazardous Materials**, v. 313, p. 291–309, 2016.

OLKOWSKA, E.; POLKOWSKA, Ż.; NAMIEŚNIK, J. A solid phase extraction-ion chromatography with conductivity detection procedure for determining cationic surfactants in surface water samples. **Talanta**, v. 116, p. 210–6, 15 nov. 2013.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical Purification of Water and Air**. Villingen-Schwenningen - Germany: WILEY-VCH, 2003.

ORTIZ-MONSALVE, S. et al. Biodecolourisation and biodegradation of leather dyes by a native isolate of *Trametes villosa*. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 437–451, 2017.

PADRÓN, E. T. et al. Microextraction Techniques Coupled to Liquid Chromatography with Mass Spectrometry for the Determination of Organic Micropollutants in Environmental Water Samples. **Molecules**, v. 19, n. 7, p. 10320–10349, 2014.

PARBERY, C.; TAYLOR, C. D. Determination of Methylene Bis(thiocyanate) and 24. v. 114, n. March, p. 361–363, 1989.

PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. [s.l: s.n.].

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, n. 0, p. 3–27, 2015.

PETROVIC, M. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, p. 685–696, nov. 2003.

PETROVIC, M. et al. **Emerging Contaminants in River Ecosystems**. [s.l: s.n.].

PHILLIPS, R. **Sources and Applications of Ultraviolet Radiation**. New York: [s.n.].

PRADOS-JOYA, G. et al. Photodegradation of the antibiotics nitroimidazoles in aqueous solution by ultraviolet radiation. 2011.

PRAJAPATI, N. P. et al. Recent advances in the synthesis of 2-substituted benzothiazoles: a review. **RSC Adv.**, v. 4, n. 104, p. 60176–60208, 29 out. 2014.

PUSPITA, P.; RODDICK, F.; PORTER, N. Efficiency of sequential ozone and UV-based treatments for the treatment of secondary effluent. **Chemical Engineering Journal**, v. 268, p. 337–347, 2015.

RAJEEVA B.; SRINIVASULU, N.; SHANTAKUMAR S. M. Synthesis and antimicrobial activity of some New 2-substituted Benzothiazole derivatives. **E-Journal of chemistry**, v. 6, n. 3, p. 775–779, 2009.

REEMTSMA, T. et al. Polar pollutants entry into the water cycle by municipal wastewater: A European perspective. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 17, p. 5451–5458, 2006.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. **Water Analysis: Emerging**

Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 1, p. 546–582, 2016a.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 88, n. 1, p. 546–582, 5 jan. 2016b.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. **Environmental Technology & Innovation**, v. 8, n. 8, p. 40–56, 2017.

ROCA, R. A. **Determination of emerging contaminants in environmental matrices doctoral thesis determination of emerging contaminants**. Madrid: [s.n.].

RODRIGUEZ, O. et al. Treatment Technologies for Emerging Contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017.

ROHATGI-MUKERJEE, K. K. Fundamentals of photochemistry. In: **John Wilry & Sons**. [s.l.] John Wilry & sons, 1978. v. 109p. 347.

ROHATGI-MUKHERJEE, K. K. **Fundamentals of Photochemistry**. New Delhi: New Age International Publishers, 1997.

ROSAL, R. et al. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 578–588, 2010.

RUEDA-MÁRQUEZ, J. J. et al. Post-treatment of biologically treated wastewater containing organic contaminants using a sequence of H₂O₂ based advanced oxidation processes: Photolysis and catalytic wet oxidation. **Water Research**, v. 71, p. 85–96, 2015.

RUSSO, D. et al. Direct photolysis of benzoylecgonine under UV irradiation at 254nm in a continuous flow microcapillary array photoreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 243–250, 2016.

SALGADO, R. et al. Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, n. 245, p. 516–527, 2013.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 1, p. 15, 2014.

SERGIO, V. et al. Baseline Development of a solid-phase extraction system modified for preconcentration of emerging contaminants in large sample volumes from rivers of the lagoon system in the city of Rio de Janeiro, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 110, p. 572–577, 2016.

SIDDIQUE, S.; KUBWABO, C.; HARRIS, S. A. A review of the role of emerging environmental contaminants in the development of breast cancer in women. **Emerging Contaminants journal**, v. 2, p. 204–219, 2016.

SILVEIRA, C. D. DE S. et al. Determination of organochlorine pesticides in leather by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Scientia Chromatographica**, v. 7, n. 2, p. 117–123, 2015.

SODRÉ, F. F. et al. Assessing selected estrogens and xenoestrogens in Brazilian surface waters by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Microchemical Journal journal**, v. 96, p. 92–98, 2010.

SOUZA CALDAS, S. et al. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. **Quim. Nova**, v. 34, n. 9, p. 1604–1617, 2011.

SU, X. et al. Benzothiazole derivatives as novel inhibitors of human 11 β -hydroxysteroid dehydrogenase type 1. **Molecular and Cellular Endocrinology**, v. 248, n. 1, p. 214–217, 2006.

SWARTZ, W. H. **Quantifying photolysis rates in the troposphere and stratosphere**. [s.l: s.n.].

TANKIEWICZ, M.; FENIK, J.; BIZIUK, M. Solventless and solvent-minimized sample preparation techniques for determining currently used pesticides in water samples: A review. **Talanta**, v. 86, p. 8–22, 2011.

TREMBLAY, L. A. et al. Review of the Risks of Emerging Organic Contaminants and Potential Impacts to Hawke's Bay. Prepared for Hawke's Bay Regional Council. Cawthron Report No. 1973. 39 pp. n. 1973, p. 39, 2011.

TUMIRAH, K. et al. Determination of 2-thiocyanomethylthiobenzothiazole (TCMTB) in treated wood and wood preservative using Ultraviolet-visible spectrophotometer. **Wood Science and Technology**, v. 46, n. 6, p. 1021–1031, 2012.

UN WWAP. **Relatório mundial das Nações Unidas sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos, 2017: Aguas residuais: o recurso inexplorado, resumo executivo; 2017**. [s.l: s.n.].

UN WWAP. **WWAP (United Nations World Water Assessment Programme)**. Paris: Unesco, 2017b.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY - USGC. **Contaminants of Emerging Concern in the Environment**. Disponível em: <<https://toxics.usgs.gov/investigations/cec/index.php>>.

VAN LEERDAM, J. A. et al. Determination of polar 1H-benzotriazoles and benzothiazoles in water by solid-phase extraction and liquid chromatography LTQ FT Orbitrap mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 282, n. 3, p. 99–107, 2009.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1443–1467, 2003.

WANG, C. et al. The removal efficiency and degradation pathway of IPMP and IBMP in aqueous solution during ozonization. 2017.

WEIDAUER, C. et al. Sunlight photolysis of benzotriazoles - Identification of transformation products and pathways. **Chemosphere**, v. 154, p. 416–424, 2016.

WRIGHT, H. B.; CAIRNS, W. L. **Ultraviolet Light. In: Regional symposium on water quality: effective disinfection**Lima, 1998.

XAGORARAKI, I.; KUO, D. International Encyclopedia of Public Health. **International Encyclopedia of Public Health**, p. 539–550, 2008.

YANG, B. et al. Removal of carbamazepine in aqueous solutions through solar photolysis of free available chlorine. **Water Research**, v. 100, p. 413–420, 2016.

YUAN, X. et al. Removal of organophosphate esters from municipal secondary effluent by ozone and UV/H₂O₂ treatments. **Separation and Purification Technology**, v. 156, p. 1028–1034, 2015.

ZULOAGA, O. et al. Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 736, p. 7–29, 2012.