



## II-065 – AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DO RETARDANTE DE CHAMA TRIBUTILFOSFATO APÓS TRATAMENTO POR DIFERENTES PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

**Erik Henrique de Oliveira Marques<sup>(1)</sup>; Ramon Vinícius Santos de Aquino<sup>(2)</sup>; Érica Janaína de Moraes Dantas<sup>(3)</sup>; Jeferson Botelho Rodrigues<sup>(4)</sup>; Otidene Rossiter Sá da Rocha<sup>(5)</sup>**

<sup>1</sup>Graduando em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

<sup>2</sup>Doutorando em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

<sup>3</sup>Doutoranda em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

<sup>4</sup>Doutorando em Ciências da Engenharia Ambiental. Departamento de Hidráulica e Saneamento da Universidade de São Paulo (USP)

<sup>5</sup>Professora Associada. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida dos Economistas, s/n - Cidade Universitária – Recife – PE – CEP: 50740-590 – Brasil – Tel: (81) 99222-5742 – e-mail: [erik.marques@ufpe.br](mailto:erik.marques@ufpe.br)

### RESUMO

Neste trabalho, avaliou-se a toxicidade do retardante de chama Tributilfosfato (TBP) antes e após tratamento por Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os experimentos de degradação ocorreram em batelada mediante radiação UVC. Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foram testados como agentes de degradação. Os ensaios de toxicidade foram realizados utilizando o crustáceo *Artemia salina* como organismo teste, avaliando-se a concentração letal por meio de ajuste ao modelo sigmoide. Observou-se que a toxicidade frente aos organismos teste diminuiu cerca de 50% para ambos os processos testados. O ajuste sigmoide mostrou-se adequado para a determinação da concentração letal, com R<sup>2</sup> acima de 0,999.

**PALAVRAS-CHAVE:** Aumento de Capacidade, Melhoria da Qualidade, Água com Alcalinidade, Coagulante Adequado, Auxiliares de Floculação.

### INTRODUÇÃO

Os retardantes de chama (RFs) são compostos utilizados como aditivos em diversos materiais (madeira, plásticos, têxtil), fornecendo proteção ao fogo quando aplicado à superfície do material (EFRA, 2007). Entre os retardantes de chama, os compostos organofosforados causam preocupação em relação ao meio ambiente e à saúde humana; um dos compostos mais importantes nessa classe é o tributilfosfato (TBP), que possui características genotóxicas e mutagênicas.

Para o tratamento destas substâncias, e modo que elas não gerem impactos ambientais e efeitos nefastos à saúde humana, houve um crescimento na demanda de tecnologias transformadoras, que é o caso dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) (AQUINO *et al.* 2019). Nos POAs, o composto não é apenas transferido de fase, mas destruído e transformado em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos não tóxicos ou de menor potencial tóxico (Aquino *et al.*, 2019). Entre os POAs, o processo de degradação fotoquímica UV/TiO<sub>2</sub> gera radicais hidroxila •OH com a fotólise do semicondutor TiO<sub>2</sub> por meio da irradiação UV, que degradam a matéria orgânica e formam substâncias mais elementares e menos nocivas. Outros métodos de oxidação em compostos orgânicos têm sido utilizados, como os processos de degradação fotoquímica por oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (ROCHA *et al.* 2013).

Para verificar se o POA degradou de maneira eficiente os compostos organofosforados e não formou intermediários mais tóxicos, pode-se utilizar testes de toxicidade aguda com organismos vivos após o



tratamento. Como opção de baixo custo e de fácil manipulação, utiliza-se com frequência como organismo teste o crustáceo *Artemia* sp, já que este é acessível no mercado de peixes ornamentais e aquários e continuam viáveis para análise por anos, em condições adequadas (MEYER *et al.* 1982). Este trabalho teve como objetivo quantificar a concentração letal para 50% dos organismos (CL<sub>50</sub>) para amostras do retardante de chama Tributílfosfato (TBP) antes e após tratamento fotoquímico e fotocatalítico pelos sistemas H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC e TiO<sub>2</sub>/UVC. A obtenção do CL<sub>50</sub> foi feita a partir de ajuste em função sigmoide.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Realizou-se a fotodegradação de TBP (Sigma Aldrich, 98%) 1 mg.L<sup>-1</sup> em reator fotocatalítico em batelada (7,0 x 5,5 cm), contendo lâmpada UVC germicida (Ecolume, 30 W) pelo período de 6 horas sob agitação magnética. Para o sistema H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC, utilizou-se uma concentração determinada por cálculos estequiométricos. Utilizou-se uma dose de 0,3 mg.L<sup>-1</sup> de fotocatalisador no sistema TiO<sub>2</sub>/UVC.

Amostras de TBP foram analisadas por HPLC (Acquity, Waters, EUA) acoplado a um espectrômetro de massa quadrupolo simples (SQ Detector 2, Waters, EUA) equipado com ionização por eletrospray (ESI). A fonte de ionização operou com voltagem capilar de 3,5 kV, voltagem de cone de 25 V, temperatura de dessolvatação de 150 °C e fluxo de gás de 550 L/h. As amostras de TBP foram quantificadas de acordo com seu peso molecular utilizando o modo de registro de íons selecionados (SIR).

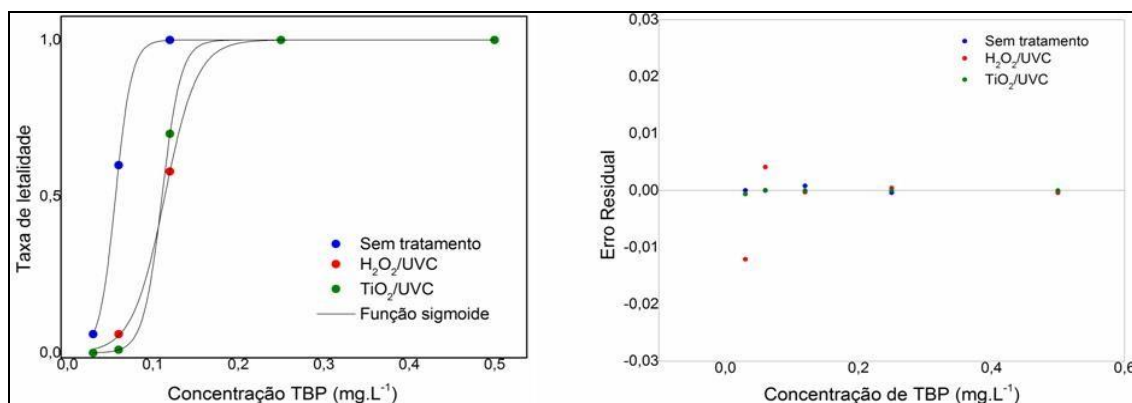
A toxicidade do TBP antes e após o tratamento foi avaliada utilizando-se náuplios de *Artemia salina* em contato com água do mar (coletada na praia de Casa Caiada, Olinda-PE, durante o período das 8:00-10:00 da manhã). Foi realizado um ensaio em branco apenas com água do mar. Os testes foram feitos em quintuplicata, utilizando 10 náuplios para cada réplica. As soluções antes e após o tratamento por POAs foram diluídas nas proporções de 1:2, 1:4, 1:8, 1:16 e 1:32. O tempo de exposição aos organismos foi de 24h. A partir da contagem de organismos mortos, foi possível obter a taxa de letalidade das amostras em diferentes concentrações. A concentração letal para 50% dos organismos (CL<sub>50</sub>) foi obtida a partir de um ajuste em uma função sigmoide não linear (Equação 1), a partir do software OriginPro 9.

$$letalidade = \frac{1}{1 + e^{CL_{50}}} \quad (1)$$

## RESULTADOS

Observou-se a partir dos ensaios de degradação de TBP que, após 6 horas de reação, atingiu-se uma eficiência de 70% e 61% para os processos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC e TiO<sub>2</sub>/UVC, respectivamente. Isso mostra que o processo homogêneo foi levemente superior em termos de degradação do contaminante, o que pode ser explicado pela radiação de alta frequência aplicada (UVC). A faixa de comprimento de onda que permite a quebra da molécula de peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila corresponde à faixa da radiação UVC, o que garante a oxidação efetiva das moléculas orgânicas. Outro ponto importante é que, no processo heterogêneo, radicais de menor poder oxidativo (como hidroperoxila e superóxido) podem ser formados a partir da ativação do óxido semiconductor, competindo pela oxidação das moléculas com os radicais hidroxila.

A concentração letal para 50% dos organismos (CL<sub>50</sub>) foi calculada por meio de uma relação entre a concentração de TBP e a porcentagem de letalidade das amostras antes e após tratamento por POAs. A relação gráfica foi obtida pelo programa Origin 9, com ajuste no modelo sigmoide apresentado na Figura 1.



**Figura 1: Ajuste sigmoide para a letalidade de TBP antes e após a aplicação de Processos Oxidativos Avançados.**

Nos ensaios em branco, foi observada sobrevivência de 100% dos organismos em todas as réplicas. O valor do  $CL_{50}$  para cada substância é baseado na relação entre a concentração de um composto químico e o efeito tóxico causado por ele no organismo de teste (COSTA *et al.* 2008). Verifica-se que, com a degradação do contaminante pelos processos  $H_2O_2/UVC$  e  $TiO_2/UVC$ , houve um aumento em cerca de 50% do valor da concentração letal ( $CL_{50}$ ) para o TBP. Pode-se afirmar que ambos os tratamentos por POAs foram capazes de diminuir a toxicidade para os organismos teste, pois foi necessária uma amostra pós tratamento em maior concentração para atingir a mortalidade de 50% da população de náuplios em relação ao contaminante sem tratamento.

Com isso, sugere-se que os radicais hidroxila gerados pós aplicação de  $TiO_2/UVC$  e  $H_2O_2/UVC$  conseguiram oxidar a molécula de TBP em moléculas menores, e que esses compostos intermediários formados não apresentaram maior toxicidade nas amostras. A Tabela 1 mostra os valores de  $CL_{50}$  e os parâmetros do ajuste sigmoide realizado para os testes.

**Tabela 1: Concentração letal para 50% dos organismos e parâmetros de ajuste na função sigmoide para a toxicidade de TBP.**

Sistema	$CL_{50}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$R^2$	pH
Sem tratamento	0,056	0,999	$4,86 \times 10^{-7}$
$H_2O_2/UVC$	0,114	0,999	$8,19 \times 10^{-5}$
$TiO_2/UVC$	0,111	0,999	$2,18 \times 10^{-7}$

Na Tabela 1, o coeficiente de determinação alto ( $R^2 > 0,999$ ) e o baixo erro residual confirmam a adequação do ajuste. Esse resultado está de acordo com o exposto na literatura, em que comportamento não-linear do tipo sigmoide representa sistemas concentração-resposta para organismos biológicos em ensaios de toxicidade aguda (LACERDA *et al.* 2014).

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A partir dos ensaios realizados, foi possível verificar uma diminuição de cerca de 50% na toxicidade aguda da solução de TBP após os tratamentos pelos processos  $H_2O_2/UVC$  e  $TiO_2/UVC$ . Esse é um indicativo de que a degradação do contaminante produziu compostos intermediários menos tóxicos do que a solução inicial de TBP. O modelo sigmoide mostrou-se adequado para os ajustes dos dados de taxa de letalidade obtidos para as soluções antes e após os tratamentos, com  $R^2$  acima de 0,999. Os resultados apresentados mostram que os POAs homogêneos e heterogêneos testados são capazes de diminuir a letalidade do TBP exposto aos organismos testados.



SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO  
DE ENGENHARIA SANITÁRIA  
E AMBIENTAL



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AQUINO, R. V. S.; BARBOSA, A. A.; CARVALHO, R. F.; SILVA, M. G.; NASCIMENTO JUNIOR, W. J.; SILVA, T. D.; SILVA, J. P.; ROCHA, O. R. S. Degradation study of tris(2-butoxiethyl) phosphate with TiO<sub>2</sub> immobilized on aluminum meshes employing artificial neural networks. **Water Science and Technology**, v. 80, p. 1163-1173, 2019.
2. COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, p. 1820-1820, 2008.
3. EFRA - European Flame Retardants Association. Introductions of Flame Retardants, 2007 Disponível em <<http://www.cefic-efra.com>>. Acessado em: 25.05.2023.
4. LACERDA, A. C. F.; GUSMÃO, G. A.; HAMADA, N. Tests of chronic and acute toxicity of crude oil on larvae of *Chironomus kiiensis* Tokunaga (díptera: Chinoromidae). **Brazilian Journal of Biology**, v. 74, p. 70-77, 2014.
5. MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTNAM, J. E.; JACOBSEN, L. B.; NICHOLS, D. E.; MCLAUGHLIN, J. L. Brine shrimp, a conveniente general bioassay for active-plant constituents. **Planta Medica**, v. 45, p. 31-34, 1982.
6. ROCHA, O. R. S.; PINHEIRO, R. B.; DUARTE, M. M. M. B.; DANTAS, R. F.; FERREIRA, A. P.; BENACHOUR, M.; SILVA, V. L. Degradation of the antibiotic chloramphenicol using photolysis and advanced oxidation process with UVC and solar radiation. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, p. 7269-7275, 2013.