



Aplicação de fotólise direta na degradação do retardante de chama 2,4,6-tribromofenol

Alan Nelson Arenhart Heberle¹, Alexia Pereira dos Santos¹, Salatiel Wolhmuth da Silva¹ e Andréa Moura Bernardes¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS (alan.heberle@ufrgs.br)

Resumo

A demanda industrial por produtos químicos complexos geralmente apresentam efeitos prejudiciais ao ambiente. Poluentes Orgânicos Emergentes (POE) são estruturas as quais, seus efeitos no ambiente não são claramente conhecidos. Dentre os POE, os Retardantes de Chama Bromados (RCB) apresentam, geralmente, porções aromáticas associadas ao elemento bromo, tornando estas moléculas estáveis e de difícil degradação, além de serem biocumulativos e disruptores endócrinos. O 2,4,6-Tribromofenol (TBF) é empregado como retardante de chama em polímeros e tecidos. A presença do TBF no ambiente frequentemente está associada às atividades humanas, visto que tratamentos convencionais não são eficazes na remoção deste poluente. Com isso, avaliou-se a utilização de Fotólise Direta (FD) no tratamento do TBF, verificando-se a degradação através de espectroscopia de UV/Visível, mineralização por Carbono Orgânico Total (COT), concentração por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) e pH. Foi avaliada uma solução de trabalho contendo 2 mg. L⁻¹ de TBF. Como fonte de radiação UV utilizou-se lâmpada de mercúrio de 250 W e aplicou-se reator em batelada com recirculação. O poluente apresentou interação com o método aplicado, evidenciado pela remoção de banda de absorção UV/Vis, diminuição na concentração e mineralização.

Palavras-chave: Poluentes orgânicos emergentes. Retardantes de chama. Fotólise.

Área Temática: Águas Residuárias

Application of direct photolysis in the degradation of the flame retardant 2,4,6-tribromophenol

Abstract

The industrial demand for complex chemicals generally has harmful effects on the environment. Organics Contaminants of Emerging Concerns (OCEC) are structures that have no parameters governing their presence, and their effects on the environment are not clearly known. Among OCEC, the Brominated Flame Retardants (BFR) generally present molecules associated with bromine, making these compounds stable, besides to be biocumulative and endocrine disruptors. The 2,4,6-Tribromophenol (TBP) is used as a flame retardant in polymers and fabrics. The presence of TBP in the environment is often linked to human activities, because conventional treatments are not effective in removal of this pollutant. In this way, Direct photolysis (DF) was evaluated to the treatment of TBP, verifying degradation by UV/Visible spectroscopy, mineralization by Total Organic Carbon (TOC), concentration by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) and pH. A working solution containing 2 mg.L⁻¹ of TBP was used. As UV radiation source was used a 250 W mercury lamp and a batch reactor with recirculation was applied. The pollutant demonstrated interaction with the proposed method, as could be seen in the reduction of the parameters.

Key words: Organics Contaminants of Emerging Concerns. Flame Retardant. Photolysis.

Theme Area: Waste Water



1 Introdução

A utilização cada vez mais intensa de novas substâncias químicas, e o emprego pela indústria devido às suas propriedades desejadas nos processos de produção, muitas vezes revelam compostos prejudiciais ao meio ambiente. Os Poluentes Orgânicos Emergentes (POE) são novos produtos químicos sem normas regulatórias e cujo impacto sobre o meio ambiente e na saúde humana são pouco compreendidos. Dentre estas substâncias destacam-se os fármacos, produtos de higiene, hormônios, surfactantes, aditivos de combustíveis, retardantes de chama, entre outros (BLETSOU et al., 2015).

Retardantes de chama (RC) são aditivos, geralmente utilizados em produtos eletrônicos e tecidos manufaturados. Estes produtos não formam ligações com as cadeias poliméricas ou fibras, propiciando o desprendimento e carreamento para o meio ambiente (EZECHÍÁŠ, et al., 2014). As estruturas dos RCs podem ser de diferentes grupos químicos, geralmente compostos por cadeia carbônica, constituída de porções aromáticas ligadas a halogênios. Na sua maioria sendo halogenados pelos elementos Bromo e Cloro, em alguns casos Fósforo e/ou Nitrogênio são empregados em sua configuração com o objetivo de diminuir os efeitos negativos apresentados sobre o meio ambiente (YANG et al., 2014).

Dentre os RC, destacam-se os Retardantes de Chama Bromados (RCB), são largamente empregados nas últimas décadas em produtos de consumo como televisores, computadores, fibras de tecidos, entre outros. O uso global de RCB em 2005 foi de 311 mil toneladas, o que representou 21% do consumo total de RC, sendo que em 2008 a produção de RCBs aumentou para 410 toneladas (FINK, et al., 2008).

A baixa biodegradabilidade no meio ambiente está relacionada a conterem em sua configuração química, geralmente, porções aromáticas. Compostos que apresentam esse tipo de estrutura são frequentemente estáveis devido à localização da energia de ligação, nuvens de elétrons π em ambos os lados das estruturas dos anéis, o que reduz a susceptibilidade a um ataque nucleofílico (JHONSEN, et al., 2005). A resistência é maior quando as estruturas são substituídas por halogênios. O problema é ainda maior na presença de átomos de bromo, pois são os substituintes que mais limitam o potencial para os processos de transformação intracelular microbiano (EZECHÍÁŠ, et al., 2012).

Um RCB muito utilizado atualmente é o 2,4,6-Tribromofenol (TBF). Esta substância já é bem conhecida há anos, e tem sido foco de inúmeros estudos científicos. O TBP é geralmente empregado como fungicida em processos de tratamento de madeiras, monômero na síntese de outros compostos como o 1,2-Bis(2,4,6-tribromofenoxy)etano (BTBFE) e principalmente como retardante de chama em poliéster termoplástico, resinas epóxi, poliestireno e acrilonitrila butadieno estireno (COVACI et al., 2011).

O TBF é aplicado principalmente em tecidos e polímeros utilizados em dispositivos eletroeletrônicos, tendo sido encontrado em lixo de aterro sanitário em concentração aproximada de 133 ng.L^{-1} , em resíduos de polímeros diversos em concentração de 16 mg.kg^{-1} (KAJIWARA, 2014). Os dispositivos eletrônicos que mais apresentam TBF são computadores, principalmente seus invólucros, chegando a conter $3,45 \text{ g.kg}^{-1}$ (CHEN et al., 2012).

Tendo em vista a problemática ambiental desta substância, avaliou-se a possibilidade de degradação e mineralização do TBF pelo processo de Fotólise Direta (FD). O método apresentou interação com o composto, visto a remoção da banda de absorção no UV/Vis. Através das análises de Carbono Orgânico Total (COT) verificou-se que houve mineralização, porém não oxidação total do poluente a CO_2 e H_2O , sugerindo a formação de produtos de degradação. Também foi realizada Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), evidenciando a diminuição na concentração do TBF.

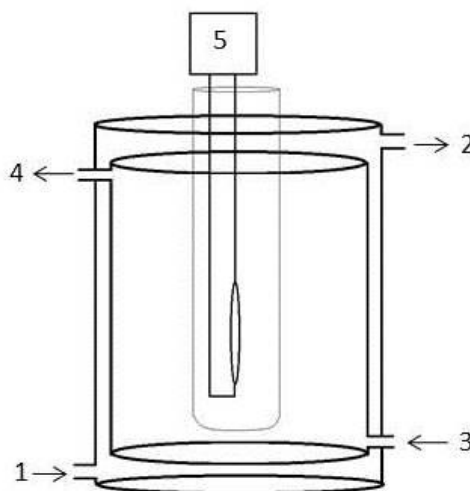


2 Metodologia

Para realização de cada ensaio foram preparados 5 L de solução de trabalho contendo 2 mg.L^{-1} do retardante de chama TBF (Sigma Aldrich, 99%), dissolvido em água destilada e deionizada. As amostras foram coletadas na primeira hora de 15 em 15 min, e posteriormente a cada hora até completar 3 horas de ensaio (Inicial, 15, 30, 45, 60, 120 e 180 minutos).

O reator utilizado no processo de FD (Figura 1) é constituído de vidro borossilicato, capacidade de 3L, em formato cilíndrico, de parede dupla, por onde circula fluido de arrefecimento na parte externa, mantendo a temperatura constante de 25°C . No interior do reator ocorre à interação entre a radiação UV e a solução de trabalho. O sistema opera em batelada com recirculação, a solução de trabalho é acondicionada em um reservatório, que abastece o reator a uma vazão de 1 L.min^{-1} com o auxílio de uma bomba peristáltica.

Figura 1 – Reator utilizado no processo de FD, no qual, 1 representa a entrada de fluido de arrefecimento, 2 a saída de fluido de arrefecimento, 3 a entrada de efluente, 4 saída de efluente e 5 a lâmpada de 250 W de vapor de mercúrio de alta pressão.



Como fonte de radiação UV, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão com potência de 250 W e seus respectivos reatores, sem o bulbo de vidro, acoplada a um tubo de quartzo. Estas lâmpadas apresentam um espectro de emissão caracterizado por cobrir toda a região UV, o que acaba por favorecer a absorção dos compostos orgânicos, provocando fotólise direta.

As análises de UV/Vis foram realizadas utilizando cubetas de quartzo de caminho óptico de 10 mm, e os espectros obtidos em um espectrofotômetro T80+ UV/VIS SPECTROMETER, PG Instruments Ltd. As análises de COT foram determinadas pelo método Non-Purgeable Organic Carbon (NPOC) em aparelho TOC-L CPH Shimadzu. O NPOC representa o carbono orgânico não purgável e refere-se a átomos de carbono orgânico que estão presentes em uma amostra sob a forma não volátil. Para controle de pH utilizou-se pHmetro DM-22 Digimed.

A concentração de TBF foi determinada por HPLC Ultimate 3000, Thermo Scientific, Coluna C_{18} (4,6 x 100) com fase móvel composta por 80% metanol e 20% água, fluxo de $0,75 \text{ mL.min}^{-1}$, volume de injeção de $20 \mu\text{L}$ e detector UV em 295 nm. Nestas condições o TBF apresentou tempo de retenção de 3 min e 54 s.



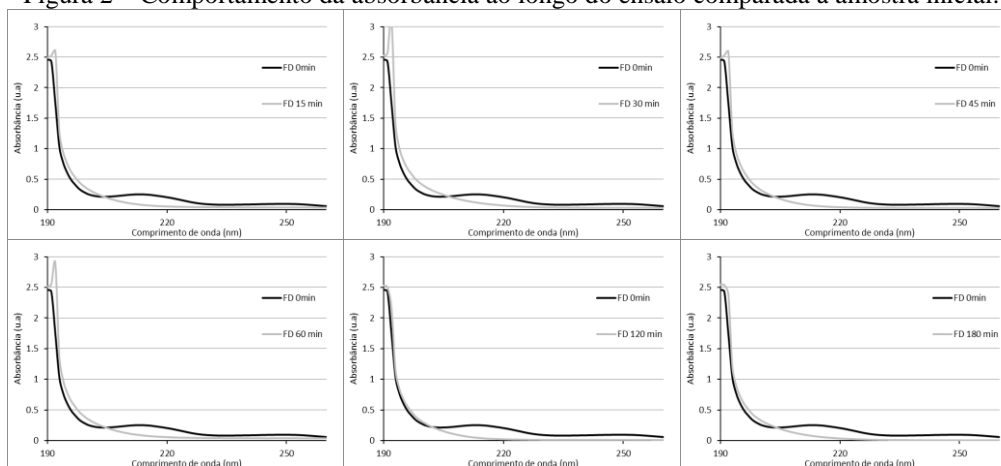
3 Resultados

Os dados obtidos demonstram a interação do TBF com a radiação UV aplicada no processo de FD, visto que, após 15 minutos de exposição, houve redução na banda de absorção UV/Vis. A remoção dos picos de absorção é proporcional ao tempo de tratamento e com progressiva diminuição de intensidade, sugerindo a degradação do poluente, principalmente pela remoção do bromo da cadeia carbônica (WANG et al., 2012). Degradação fotoquímica é uma importante via de transformação na degradação dos compostos orgânicos bromados, porque estes compostos são suscetíveis à radiação ultravioleta (UV), resultando em perda de bromo e a possibilidade de rearranjos (SÖDERSTRÖM et al., 2004).

A fonte de radiação utilizada emite em todos os comprimentos de onda do espectro UV, inclusive na faixa UV-C (200-280nm), sendo que compostos orgânicos demonstram interação direta com este tipo de radiação. Além disso, comprimentos de onda inferiores a 240 nm podem gerar ozônio a partir do oxigênio dissolvido, e simultaneamente ao interagir com a radiação UV-C o ozônio produz radical hidroxila. Desta forma a luz UV quebra ligações químicas através da formação do radical hidroxila proveniente do ozônio bem como por fotólise direta (KATAYAMA-HIRAYAMA et al., 2014).

A Figura 2 apresenta os dados de absorbância, na qual é possível verificar picos de absorção de radiação na região do UV, sendo o de maior intensidade em 214 nm, favorecendo a FD, pois a lâmpada apresenta emissão neste comprimento de onda. A remoção dos picos é percebida nos primeiros 15 minutos de ensaio, devido à interação direta da radiação com o poluente e a possível geração de radical hidroxila, que possui elevado potencial químico de oxidação.

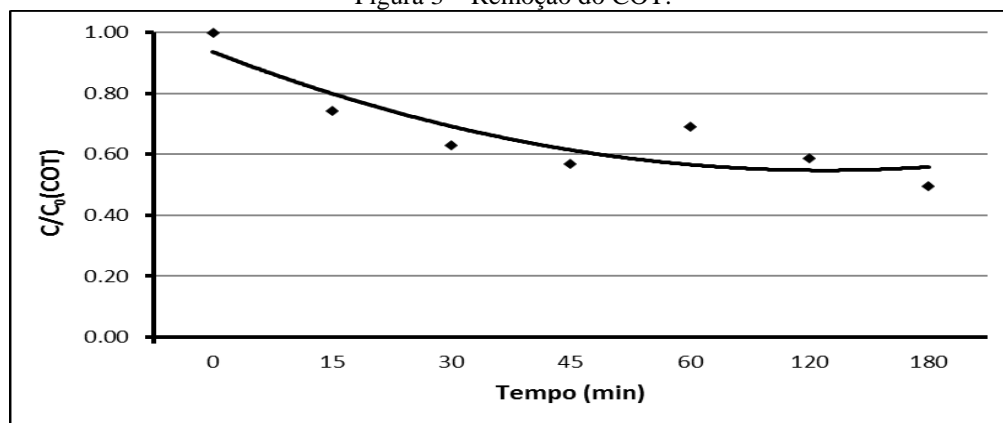
Figura 2 – Comportamento da absorbância ao longo do ensaio comparada à amostra inicial.



O processo de FD mineralizou a estrutura carbônica do TBF (Figura 3), resultando em 50,4 % de redução de COT durante todo ensaio e 43 % nos primeiros 45 minutos. A interação ocorre principalmente na primeira hora de exposição à radiação UV. A linha de tendência polinomial indica a estabilização das reações de degradação após 120 minutos. Sendo assim, a parte suscetível à radiação é atingida e transformada em compostos que interagem menos com o processo de FD, nestas condições. No entanto, a presença de carbono orgânico revela a existência de estruturas remanescentes.

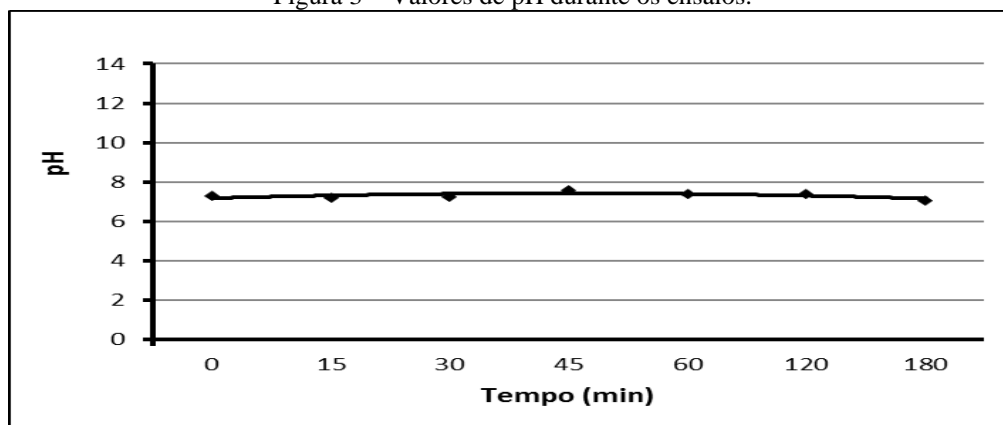


Figura 3 – Remoção do COT.



O desprendimento do bromo presente na estrutura carbônica do TBF acontece nos primeiros momentos de irradiação, com isso, pode ocorrer a formação de bromo molecular (Br_2), que é posteriormente hidrolisado a outras espécies como ácido hipobromoso (HOBr). Além disso, o ácido hipobromoso pode ser simultaneamente oxidado para outras formas de bromo como hipobromito (OBr^-), brometo (BrO_2^-) ou bromato (BrO_3^-) (KATAYAMA-HIRAYAMA et al., 2014; VAJGLOVA et al., 2012). Os valores de pH (Figura 3) se mantiveram estáveis ao longo do ensaio, indicando a não formação de compostos ácidos

Figura 3 – Valores de pH durante os ensaios.



Através das análises de HPLC (Tabela 1) foi possível verificar a degradação e consequente queda na concentração de TBF, com redução de até 100% nos primeiros 15 min de ensaio. Todas as amostras coletadas após o início do período de irradiação não apresentaram TBF, indicando a fragilidade do composto à radiação UV e as reações desencadeadas no reator.

Tabela 1 – Análise de HPLC mostrando a redução na concentração de TBF.

Tempo (min)	Inicial	15	30	45	60	120	180
Concentração TBF (mg.L^{-1})	2	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05



4 Conclusão

O retardante de chama TBF mostrou sofrer perturbação com a radiação UV, sua estrutura se altera ao longo do tempo, conforme observado no espectrograma e análises de HPLC, principalmente devido quebra das ligações do Bromo com a estrutura aromática. Uma porção da cadeia carbônica também é atingida pela radiação, resultando na abertura do anel, porém não é completamente convertida em CO₂ e H₂O, o que foi constatado por ainda existir carbono orgânico após a degradação.

A FD é um método eficiente na degradação do TBF, porém há formação de subprodutos, podendo estes apresentarem maior toxicidade que o próprio TBF, já que as reações no interior do reator não são seletivas. Deste modo, futuros estudos identificarão as estruturas geradas por GC-MS (Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectroscopia de Massas), bem como serão realizados ensaios de toxicidade e determinação dos ácidos bromados. Também serão investigados intervalos de tempo menores, da mesma maneira que os mecanismos e passos de degradação.

Referências

BLETSON, A. A.; JEON, J.; HOLLENDER, J.; ARCHONTAKI, E.; THOMAIDIS, N. S. Targeted and non-targeted liquid chromatography-mass spectrometric workflows for identification of transformation products of emerging pollutants in the aquatic environment. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 66, p. 32–44, 2015.

CHEN, Y.; LI, J.; CHEN, L.; CHEN, S.; DIAO, W. Brominated flame retardants (BFRs) in waste electrical and electronic equipment (WEEE) plastics and printed circuit boards (PCBs). **Procedia Environmental Sciences**, v.16, p.552 – 559, 2012

COVACI, A.; HARRAD, S.; ABDALLAH, M. A. E.; ALI, N.; LAW, R. J.; HERZKE, D.; de WIT, C. A. Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behavior, **Environ**, v. 37, p.532–556, 2011.

CRUZ, R.; CUNHA, S. C.; CASAL, S. Brominated flame retardants and seafood safety: A review, **Environment International**, v.77, p.116–131, 2015.

EZECHIAŠ, M.; COVINO, S.; CAJTHAML T. Ecotoxicity and biodegradability of new brominated flame retardants: A review, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.110, p.153-167, 2014.

EZECHIAŠ, M.; SVOBODOVÁ K.; CAJTHAML, T. Hormonal activities of new brominated flame retardants, **Chemosphere**, v.87, p.820-824, 2012.

FINK, U.; HAJDUK, F.; WEI, Y.; MORI, H. Flame Retardants. **SRI Consulting SCUP Report Flame Retardants**. 2008.

JOHNSON, A. R.; WICK, L. Y.; HARMS, H. Principles of microbial PAH-degradation in soil. **Environmental Pollution**, v.133. p.71-84, 2005.



KAJIWARA, N.; HIRATA, O.; TAKIGAMI, H.; NOMA Y.; TACHIFUJI, A.; MATSUFUJI, Y. Leaching of brominated flame retardants from mixed wastes in lysimeters under conditions simulating landfills in developing countries, **Chemosphere**, v.116, p.46–53, 2014.

KATAYAMA-HIRAYAMA, K.; TODA, N.; TAUCHI A.; FUJIOKA, A.; AKITSU, T.; KANEKO H.; HIRAYAMA, K. Degradation of dibromophenols by UV irradiation. **Journal of Environmental Sciences**, v.26, p.1284–1288, 2014.

SÖDERSTRÖM, G.; SELLSTRÖM, U.; DE WIT, C.A.; TYSKLIND, M. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209). **Environ. Sci. Technol.**, v.38, p.127–132, 2004.

VAJGLOVA, Z.; VESELY M.; KRISTALA, J.; VYCHODILOVA, H.; TRISKAC, J.; JIRICNYA, V. Photochemical degradation of polybrominated diphenyl ethers in micro photo-reactor. **Procedia Engineering**, v.42, p.1378 – 1382, 2012.

WANG, J.; CHEN, S.; NIE, X.; TIAN, M.; LUO, X.; AN, T.; MAI, B. Photolytic degradation of decabromodiphenyl ethane (DBDPE), **Chemosphere**, v.89, p.844–849, 2012.

YANG, H.; SONG, L.; TAI, Q.; WANG, X.; YU B.; YUAN, Y.; HU, Y.; YUEN R. K. K. Comparative study on the flame retarded efficiency of melamine phosphate, melamine phosphite and melamine hypophosphite on poly(butylene succinate) composites, **Polymer Degradation and Stability**, v.150, p. 248-256, 2014.