

## Avaliação da degradação de benzofenona-3 por processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

## Evaluation of benzophenone-3 degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

### RESUMO

Este projeto teve como objetivo avaliar a eficiência do Processo Avançado de Oxidação UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação do fotoprotetor químico benzofenona-3 (BP3). Os experimentos de tratamento foram realizados em reatores de bancada, utilizando como fonte de radiação uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio de 125 W inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo, por um período de 5 minutos. As degradações foram feitas em soluções aquosas de benzofenona-3 1 mg L<sup>-1</sup> com 0,2% (v/v) de etanol. O monitoramento foi realizado por cromatografia líquida de alta eficiência equipada com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD). As quantidades iniciais e finais do peróxido de hidrogênio foram determinadas por metodologia espectrofotométrica (UV-Vis). Para concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 75 mg L<sup>-1</sup>, o processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mostrou-se eficiente na degradação do padrão de BP3, apresentando uma degradação máxima na ordem de 95%.

**PALAVRAS-CHAVE:** Cosméticos. Poluentes. Tratamento. Cromatografia.

### ABSTRACT

This project had as objective to evaluate the Advanced Oxidation Process UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> efficiency in the degradation of the benzophenone-3 (BP3) chemical photoprotector. Treatment trials were performed in bench reactors, using as a radiation source a high pressure 125 W mercury vapor lamp inserted into the solution by a quartz bulb, during a 5 minutes period. The degradations were made in aqueous solutions of benzophenone-3 1 mg L<sup>-1</sup> with 0,2% (v/v) ethanol. Monitoring was performed by high performance liquid chromatography equipped with diode array detector (HPLC-DAD). The initial and final amounts of the hydrogen peroxide were determined by spectrophotometric methodology (UV-Vis). For 75 mg L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations, the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process proved to be efficient in the degradation of the BP3 pattern, presenting a maximum degradation of 95%.

**KEYWORDS:** Cosmetics. Pollutants. Treatment. Chromatography.

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

**Direito autorial:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## INTRODUÇÃO

Os compostos fotoprotetores, substâncias que absorvem ou refletem a radiação ultravioleta (UV), são adicionados em formulações de cremes, loções, sprays de cabelo, xampus, fragrâncias e maquiagens com o intuito de proteger a pele contra os efeitos causados pela exposição à radiação solar (HOPKINGS; BLANEY, 2016).

Essas substâncias podem ser inorgânicas, que espalham e refletem a radiação UV funcionando como barreira, chamadas de filtros físicos, ou moléculas orgânicas que funcionam como absorvedores de radiação, chamadas de filtros químicos (CABRAL; PEREIRA; PARTATA, 2011). A benzofenona-3 (BP-3), também conhecida como oxibenzona ou Eusolex® 4360, é o derivado do grupo de filtros químicos das Benzofenonas mais utilizado por oferecer boa proteção contra os raios UVA e UVB e boa estabilidade química (ROGGIA et al., 2014).

Os filtros UV podem entrar no ambiente marinho de maneira direta, pelo uso de protetores solares em atividades recreativas com água, e de maneira indireta através do esgoto doméstico pelas atividades diárias, como lavar às mãos e tomar banho (SHÁNCHEZ-QUILES; TOVAR-SÁNCHEZ, 2015).

Esses compostos não são removidos ou eliminados nos processos convencionais de tratamento de água e esgoto, uma vez que estudos constataram a presença em concentrações baixas no meio aquático ( $\text{ng L}^{-1}$  à  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Tendo em vista sua capacidade de persistência, bioacumulação e potencial como desregulador endócrino, essas substâncias são classificadas como poluentes emergentes (BALMER et al., 2005; GAGO-FERREIRO et al, 2015; GHAZIPURA et al, 2017).

Os Processos Avançados de Oxidação (AOPs, do inglês Advanced Oxidation Processes), tecnologia alternativa de tratamento, têm se destacado na remoção de micropoluentes persistentes. Esses processos são caracterizados pela capacidade de degradar diversos compostos orgânicos e inorgânicos através da reação com o radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) – espécie altamente reativa e pouco seletiva – que são formados a partir de oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio e ozônio, compostos semicondutores (dióxido de titânio ou óxido de zinco) e por irradiação ultravioleta (RIZZO et a., 2019; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

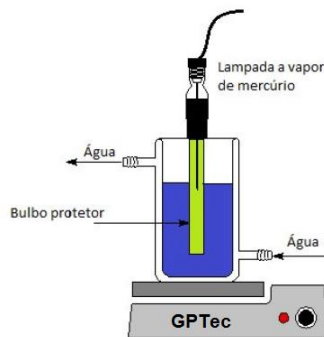
Considerando a ineficácia dos processos convencionais de tratamento para a remoção desses resíduos (BALMER et al., 2005), faz-se necessário o estudo da aplicação de novas tecnologias que busquem degradar esses filtros. Desta forma, o presente trabalho buscou avaliar o potencial do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para o tratamento do fotoprotetor químico benzofenona-3.

## MATERIAIS E MÉTODO

A degradação por processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi conduzida em um reator fotoquímico contendo 500 mL de uma solução aquosa de BP3  $1 \text{ mg L}^{-1}$  com 0,2% (v/v) de etanol, sob agitação magnética e refrigeração por fluxo contínuo de água de torneira, utilizando como fonte de radiação uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio (125 W) inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo (Figura 1). A concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi variada entre 25, 50 e 75  $\text{mg L}^{-1}$  e o pH da solução entre

4,0; 5,5 e 7,0. O tratamento foi avaliado por 5 minutos, com alíquotas retiradas nos tempos iniciais e finais.

Figura 1 – Representação do reator fotoquímico de bancada



Fonte: Adaptado de LIZ (2013).

A determinação da benzofenona-3 foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) utilizando um cromatógrafo modelo Prominence® (Shimadzu, Japão), equipado com coluna analítica hexil-fenil (Luna®, Phenomenex, 150 x 4.6 mm, 5 µm) e detector de arranjo de diodos. Como fase móvel foi utilizada acetonitrila/ácido fosfórico 0,1% (v/v) na proporção 60:40, a vazão foi de 0,7 mL min<sup>-1</sup> e o volume de injeção da amostra de 50 µL. A temperatura da coluna foi mantida em 35 °C e o comprimento de onda monitorado foi 287 nm.

Nas condições cromatográficas otimizadas, duas curvas de calibração foram elaboradas para a determinação da concentração de benzofenona-3 nas soluções estudadas: de 0,05 à 0,50 mg L<sup>-1</sup> (A) e 0,35 à 1,25 mg L<sup>-1</sup> (B). Na Tabela 1 é apresentado o coeficiente linear e o coeficiente angular para as curvas analíticas elaboradas nas duas faixas de concentração e seus respectivos coeficientes de correlação (R<sup>2</sup>).

Tabela 1 – Coeficiente angular (a), coeficiente linear (b) e coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>).

Curva	a	b	R <sup>2</sup>
A	146179,06 ± 2493,36	2676,78 ± 685,2	0,99335
B	189043,43 ± 3716,14	22039,29 ± 3148,69	0,99119

Fonte: Autoria própria (2019).

Os valores obtidos para os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram, respectivamente, 0,014 mg L<sup>-1</sup> e 0,050 mg L<sup>-1</sup> para curva A, e 0,050 mg L<sup>-1</sup> e 0,350 mg L<sup>-1</sup> para curva B.

O peróxido de hidrogênio foi monitorado através de metodologia espectrofotométrica adaptada de Oliveira et al. (2001), utilizando reação com metavanadato de amônio. As leituras das absorvâncias foram realizadas em espectrofotômetro (Varian – Cary 50 Bio) no comprimento de onda de 446 nm e a determinação da concentração foi feita mediante curva analítica, compreendida entre 10 e 200 mg L<sup>-1</sup>, preparada a partir de diluições da solução de peróxido de hidrogênio 30% m/v (Peróxidos do Brasil). O peróxido de hidrogênio residual foi consumido através da adição de solução saturada de bissulfito de sódio 40% (m/v).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os ensaios de degradação foram realizados em escala de bancada empregando 500 mL de solução 1 mg L<sup>-1</sup> do padrão de benzofenona-3 contendo 0,2% de etanol, por um período de 5 minutos. Na Tabela 2 são apresentados os valores dos níveis de pH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizados nos experimentos, assim como os valores de degradação obtidos.

Tabela 2 – Variáveis do tratamento por processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e suas degradações

Ensaio	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] / (mg L <sup>-1</sup> )	Degradação (%)
1	4,0	25,0	66,88
2	7,0	25,0	61,60
3	4,0	75,0	93,86
4	7,0	75,0	95,29
5*	5,5	50,0	87,17 ± 0,38
6*	5,5	75,0	90,93 ± 0,68

\*: Ponto em triplicata.

Fonte: Autoria própria (2019).

Pode-se verificar que nas condições avaliadas, maiores quantidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empregadas atingiram maiores degradações. Segundo Gong et al. (2015), a BP3 não reage com o peróxido na ausência de luz UV. Portanto, nos ensaios de degradação, a diminuição da concentração de BP3 ocorreu devido à oxidação por •OH, formado com facilidade a partir da irradiação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sendo assim, quando as concentrações iniciais de peróxidos forem maiores, a concentração de •OH em solução aquosa também será maior e, conseqüentemente, aumentará as eficiências de degradação.

O pH não demonstrou ser um fator significativo, já que sua variação não ocasionou uma mudança considerável nas degradações. Entretanto, no mesmo estudo desenvolvido por Gong et al. (2015), foi destacado a influência do pH no processo. Sob condições ácidas, a molécula de peróxido era estável em solução aquosa e a concentração de equilíbrio de •OH era estável, sendo observada uma maior taxa de degradação.

Os resultados obtidos demonstram que em apenas 5 minutos é possível consumir mais de 90% da BP3 presente em solução. No trabalho realizado por Celeiro et al. (2018), 6 minutos de irradiação UVC e 0,02 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resultaram numa remoção completa de BP3 em amostras de água de piscina. Segundo Zúñiga-Benítez, Aristizábal-Ciro e Peñula (2016), 120 minutos de tratamento por processo foto-Fenton levaram a mineralização de mais de 60% da BP3. E no estudo realizado por Kim (2018), a fotoeletrocatalise combinada à ozonização (FEC+O<sub>3</sub>) promoveu a remoção de 100% do composto após 20 min de tratamento de solução contendo 30,0 mg L<sup>-1</sup> de BP3.

Como uma redução de 90% na concentração de benzofenona-3 foi obtida em apenas 5 minutos de tratamento, técnicas de pré-concentração devem ser utilizadas para que se torne possível detectar e quantificar essas amostras em concentrações inferiores ao limite de quantificação instrumental, atingindo a faixa de ng L<sup>-1</sup>, permitindo realizar análises por períodos superiores a 5 minutos.

## CONCLUSÕES

O tratamento pelo processo avançado de oxidação UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi eficiente quanto à degradação da benzofenona-3 em solução aquosa, pois uma elevada taxa de remoção do filtro químico foi observada nas diferentes condições empregadas, após 5 minutos de processo. Uma degradação de aproximadamente 95% foi obtida para concentrações de peróxido de hidrogênio de 75 mg L<sup>-1</sup>.

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná e à Fundação Araucária pelos recursos e auxílio financeiro ao projeto. E aos laboratórios multiusuários LAMEAA e LAMAQ pela infraestrutura que possibilitou a realização de análises instrumentais apresentadas nesse trabalho.

## REFERÊNCIAS

- BALMER, M. E.; BUSER, H.; MULLER, M. D.; POIGER, T. Occurrence of Some Organic UV Filters in Wastewater, in Surface Waters, and in Fish from Swiss Lakes. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p. 953-962, 2005.
- CABRAL, L. D. S.; PEREIRA, S. O.; PARTATA, A. N. Filtros solares e fotoprotetores mais utilizados nas formulações no Brasil. **Revista Científica do ITPAC**, Araguaína, v. 4, n.3, 2011.
- CELEIRO, M.; HACKBARTH, F. V.; SOUZA, S. M. A. G. U.; LLOMPART, M.; VILAR, V. J. P. Assessment of advanced oxidation processes for the degradation of three UV filters from swimming pool water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 351, p. 95–107, 2018.
- GAGO-FERRERO, P.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D. UV filters bioaccumulation in fish from Iberian river basins. **Science of The Total Environment**, v. 518-519, p. 518-525, 2015.
- GHAZIPURA, M.; MCGOWAN, R.; ARSLAN, A.; HOSSAIN, T. Exposure to benzophenone-3 and reproductive toxicity: A systematic review of human and animal studies. **Reproductive Toxicology**, v. 73, p. 175–183, 2017.
- GONG, P.; YUAN, H.; ZHAI, P.; XUE, YI; LI, H.; DONG, W.; MAILHOT, G. Investigation on the degradation of benzophenone-3 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 97–103, 2015.
- HOPKINS, Z. R.; BLANEY, L. An aggregate analysis of personal care products in the environment: Identifying the distribution of environmentally-relevant concentrations. **Environment International**, v. 92–93, p. 301–316, 2016.

KIM, J. Y. U. **Degradação de filtros solares selecionados, ureia e desinfecção de água de piscina por fotoeletrocatalise combinada com ozonização.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química. Araraquara, 2018.

LIZ, M. V. **Estudo da potencialidade da fotocatalise heterogênea (TiO<sub>2</sub> e ZnO) e dos processos Fenton para remediação de águas contaminadas pelos estrogênios estrona, 17β-estradiol e 17α- etinilestradiol.** 2013. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

OLIVEIRA, M. C. NOGUEIRA, R. F. P.; GOMES-NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R.. Sistema de Injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, p. 188-190, 2001.

RIZZO, L.; MALATO, S.; ANTAKYALI, D.; BERETSOU, V. G.; DOLIC, M. B.; GERNJAK, W.; HEATH, E.; IVANCEV-TUMBAS, I.; KARAOLINA, P.; LADO RIBEIRO, A. R.; MASCOLO, G.; McARDELL, C. S.; SCHAAR, H.; SILVA, A. M. T.; FATTA-KASSINOS, D. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 655, p. 986–1008, 2019.

ROGGIA, I.; FERRONY, D.; ALVES, M. P.; LAPORTA, L. V.; FRIEDRICH, M.; SANTOS, M. R.; RUBIM, A.; PEIXOTO, S. C. PAESE, K. Validação de metodologia analítica para a determinação de benzofenona-3 nanoencapsulada incorporada em cremegel e estudo da estabilidade físico-química. **Revista Ciências Farmacêuticas Básica Aplicada**, v. 35, p. 223-232, 2014.

SÁNCHEZ-QUILES, D.; TOVAR-SÁNCHEZ, A.. Are sunscreens a new environmental risk associated with coastal tourism?. *Environment International*, v. 83, p. 158-170, 2015.

TEIXEIRA, C. P. A. B; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados.** Caderno temático, v. 03. UNICAMP, Campinas, 2004.

ZÚÑIGA-BENÍTEZ, H.; ARISTIZÁBAL-CIRO, C.; PEÑUELA, G. A. Photodegradation of the endocrine-disrupting chemicals benzophenone-3 and methylparaben using Fenton reagent: Optimization of factors and mineralization/biodegradability studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59, p. 380–388, 2016.