



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – UFFS
CAMPUS ERECHIM
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

LIANE CARMEN RUSZCZYK

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE TRICLOSAN EM SOLUÇÕES AQUOSAS POR
PROCESSO ADSORTIVO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE
COCO COMO ADSORVENTE**

ERECHIM – RS

2021

LIANE CARMEN RUSZCZYK

**AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE TRICLOSAN EM SOLUÇÕES AQUOSAS POR
PROCESSO ADSORTIVO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE
COCO COMO ADSORVENTE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS –
Campus de Erechim, como parte das exigências
para obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Ambiental e Sanitária.

Orientadora: Prof.^a. Dr.^a. Gean Delise Leal Pasquali Vargas

Coorientadora: Prof.^a. Dr.^a. Adriana Dervanoski

ERECHIM – RS

2021

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Ruszczyk, Liane Carmen

Avaliação da remoção de triclosan em soluções aquosas por processo adsorptivo utilizando carvão ativado de casca de coco como adsorvente / Liane Carmen Ruszczyk.

-- 2021.

40 f.

Orientadora: Doutora Gean Delise Leal Pasquali Vargas

Co-orientadora: Doutora Adriana Dervanoski

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária,
Erechim, RS, 2021.

1. adsorção. 2. carvão ativado. 3. fármacos. I.
Vargas, Gean Delise Leal Pasquali, orient. II.
Dervanoski, Adriana, co-orient. III. Universidade
Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

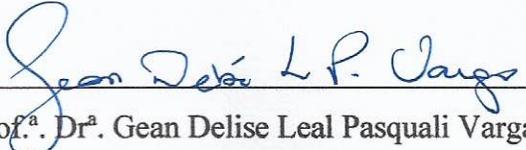
LIANE CARMEN RUSZCZYK

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE TRICLOSAN EM SOLUÇÕES AQUOSAS POR
PROCESSO ADSORTIVO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE COCO
COMO ADSORVENTE

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS –
Campus de Erechim, como parte das exigências
para obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Ambiental e Sanitária.

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado em 26/03/2021.

BANCA EXAMINADORA:


Prof.^a. Dr.^a. Gean Delise Leal Pasquali Vargas
Orientadora

Prof.^a. Dr.^a. Adriana Dervanoski
Coorientadora

Prof.^a. Dr.^a. Marília Teresinha Hartmann

Prof.^a. Dr.^a. Clarissa Dalla Rosa

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a todos meus guias por toda força e luz a mim enviadas durante todos os momentos de minha vida.

Aos meus pais Célio e Marlene, por todo amor, incentivo e apoio incondicional. Por tantas vezes deixarem a vida de vocês de lado, para seguirem os meus sonhos. Por se fazerem presentes mesmo na distância e por nunca terem deixado me faltar algo. Eu amo vocês! Aos meus entes queridos que não estão presentes fisicamente, mas que de alguma forma estão sempre comigo.

Aos meus irmãos Marcos e Jaqueline e aos meus afilhadinhos, por se tornarem meu refúgio e calma nos momentos em que eu queria desistir.

Aos amigos que conheci na graduação, especialmente a Suélen, Amanda, Heloísa, Sandrine e Luiz. Obrigada por tudo que aprendemos juntos, relacionado a graduação ou a vida, por todos os finais de semana estudando para provas ou fazendo listas de exercícios, vocês tornaram todo esse período mais leve e mais feliz.

Ao Gabriel, por todo apoio, paciência, ajuda e conhecimento a mim transmitidos. Por me fazer rir no laboratório quando eu queria mesmo era chorar. A conclusão desse trabalho só foi possível com a tua presença e nada do que eu escrever aqui, transmite a minha gratidão pela tua amizade.

À Thamarys, que nos últimos minutos se tornou luz. Minha eterna gratidão por ter transmitido calma e me fazer acreditar que tudo daria certo. O mundo precisa de mais pessoas como você!

À minha orientadora Gean, que lá no início da graduação juntamente com a professora Clarissa me inseriram no mundo da pesquisa, foram anos de orientação que não se resumem somente a atividades no laboratório, vocês se tornaram minhas amigas e minha inspiração. À minha coorientadora professora Adriana, por toda dedicação e conhecimento repassados durante a elaboração desse trabalho.

À Tainá e ao Vilson, que mesmo em meio aos seus trabalhos, me ajudaram e deram início a essa pesquisa. Gratidão!

À todos os professores do curso de Engenharia e aos técnicos do Laboratório de Efluentes e Resíduos, por todos ensinamentos e por terem guiado meu aprendizado.

E por fim, agradeço a todos que de alguma forma estiveram ao meu lado e se fizeram presentes neste período.

*“Conhecimento não é aquilo que você sabe,
mas o que você faz com aquilo que você
sabe”*

Aldous Huxley

RESUMO

O triclosan é um antimicrobiano muito utilizado pela indústria na composição de diversos produtos de higiene e cuidados pessoais por ser eficaz na desinfecção de diferentes tipos de bactérias. É um contaminante lipossolúvel, o que gera bioacúmulo em organismos e diferentes esferas do meio ambiente, tornando necessária à sua remoção, principalmente de águas de consumo humano ou residuárias. Dentre as diferentes técnicas que podem ser utilizadas na descontaminação de águas, destacam-se os processos de adsorção. Um dos adsorventes mais usados neste tipo de processo é o carvão ativado vegetal, por sua alta eficiência na remoção dos mais variados tipos de contaminantes. Com base nisso, o presente estudo buscou avaliar a remoção de triclosan em soluções aquosas em sistema batelada utilizando como adsorvente carvão ativado vegetal produzido através da casca de coco. As variáveis estudadas foram concentração de soluto (10, 15 e 20 mg L⁻¹), agitação do sistema (50, 100 e 150 rpm) e temperatura (25, 35 e 45°C), posteriormente avaliadas quanto a significância estatística na remoção do triclosan através de um planejamento experimental do tipo DCCR, mostrando que somente a agitação e a interação linear entre a concentração de soluto e a agitação do sistema afetam o processo sob as condições estudadas. As cinéticas de adsorção foram realizadas em duas concentrações (6,58 e 22,79 mg L⁻¹) e então ajustadas aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Avrami e difusão intrapartícula. Para avaliar o melhor ajuste aos dados experimentais entre os modelos, além de determinar o coeficiente de correlação (R²), foi usada ainda a função de erro relativo médio (ARE). Observou-se que a difusão intrapartícula estava envolvida no processo de adsorção e que os dados cinéticos se ajustavam bem a uma equação de pseudo-segunda ordem. Os resultados mostraram que a adsorção através de carvão ativado vegetal de casca de coco é um processo efetivo na remoção de triclosan de soluções aquosas nas condições avaliadas neste estudo.

Palavras-chave: contaminantes em águas; fármacos; carvão ativado.

ABSTRACT

Triclosan is an antimicrobial that is widely used by the industry in the composition of various hygiene and personal care products because it is effective in disinfecting different types of bacteria. It is a fat-soluble contaminant, which generates bioaccumulation in organisms and different spheres of the environment, making it necessary for its removal, mainly of human consumption or wastewater. Among the different techniques that can be used in water decontamination, the adsorption processes stand out. One of the most used adsorbents in this type of process is activated carbon, due to its high efficiency in removing the most varied types of contaminants. Based on this, the present study sought to evaluate the removal of triclosan in aqueous solutions in a batch system using as an adsorbent activated charcoal produced through coconut shell. The studied variables were solute concentration (10, 15 and 20 mg L⁻¹), system agitation (50, 100 and 150 rpm) and temperature (25, 35 and 45°C), later evaluated for statistical significance in removal of triclosan through an experimental design of the DCCR type, showing that only the agitation and the linear interaction between the solute concentration and the agitation of the system affect the process under the studied conditions. The adsorption kinetics were performed in two concentrations (6.58 and 22.79 mg L⁻¹) and then adjusted to the models of pseudo-first order, pseudo-second order, Avrami and intraparticle diffusion. To evaluate the best fit to the experimental data between the models, in addition to determining the correlation coefficient (R²), the mean relative error (ARE) function was also used. It was observed that the intraparticle diffusion was involved in the adsorption process and that the kinetic data fit well with a pseudo-second order equation. The results showed that adsorption through coconut shell vegetable activated carbon is an effective process in removing triclosan from aqueous solutions under the conditions evaluated in this study.

Keywords: contaminants in water; drugs; activated carbon.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
2.1 MATERIAIS	14
2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	14
2.2.1 Determinação das condições experimentais de adsorção.....	14
2.2.2 Planejamento Experimental.....	15
2.2.3 Determinação de Triclosan.....	16
2.2.4 Experimentos Cinéticos.....	16
2.3 TRATAMENTO DE DADOS	17
2.3.1 Modelos matemáticos.....	17
2.3.2 Análises Estatísticas	17
3 RESULTADOS	18
3.1 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS: AGITAÇÃO, TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE TRICLOSAN	18
3.2 ESTUDO CINÉTICO.....	21
3.2.1 Tempo de equilíbrio	21
3.2.2 Tratamento Cinético	22
3.2.3 Mecanismos de adsorção	27
4 CONCLUSÃO.....	29
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30
ANEXOS	35

1 INTRODUÇÃO

A presença crescente de produtos como fármacos e produtos de cuidados pessoais (Pharmaceutical and Personal Care Products - PPCPs) no ambiente aquático, tem causado preocupação nas últimas décadas, devido ao conhecimento de seus efeitos nos organismos aquáticos, além da apreensão devido seu acúmulo em diferentes esferas do meio ambiente (Ebele et al., 2016). Os PPCPs, também conhecidos como compostos emergentes, abordam uma ampla classe de produtos que incluem antibióticos e antimicrobianos de uso individual em tratamentos de saúde, cuidados pessoais como os cosméticos e também podem ser utilizados para aumentar a produtividade pecuária (Button et al., 2019).

Dentre os diversos compostos emergentes encontrados em produtos de uso diário e cuidados pessoais, destaca-se o triclosan (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxy)fenol), um antimicrobiano presente em sabonetes, hidratantes, cremes dentais e cosméticos. É um agente antimicrobiano eficaz que age na desinfecção de bactérias gram-positivas e gram-negativas, bem como fungos e bolores, o que faz com que seu uso seja acentuado pela indústria (Montagner et al., 2014). É um composto com características não volátil, pouco solúvel em água, sendo lipossolúvel, o que pode resultar em bioacúmulo nos organismos e no meio ambiente (Zhao et al. 2010).

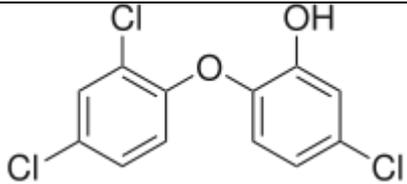
Conhecido comercialmente como Irgasan® DP 300R (BASF, Alemanha), o triclosan vem sendo muito utilizado no Brasil, principalmente em produtos de higiene pessoal, sendo seu uso regulamentado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). De acordo com a Resolução de Diretoria Colegiada – RDC 29, de 01/06/2012, a concentração máxima de triclosan permitida em produtos de higiene e cuidados pessoais atinge 0,3 % em massa, mas pode chegar a 1 % em sabonetes para profilaxia cirúrgica (ANVISA, 2021). Essas concentrações estão de acordo com a Diretiva da União Europeia 76/768/CEE, de 1976, e suas emendas subsequentes. Nos Estados Unidos, há regulamentação pela *Environmental Protection Agency* (EPA,2008) para o uso como pesticida e pela *Food and Drug Administration* (FDA) em produtos para uso pessoal (FDA,2020).

Porém, em setembro de 2016, o uso de triclosan e de outros antissépticos foi restrito pela FDA, da composição de produtos de higiene pessoal “enxaguados com água”, visto que os fabricantes não puderam demonstrar que estes compostos seriam seguros para uso diário em longo prazo, nem que os procedimentos de limpeza realizados com estes produtos são mais

eficazes do que a lavagem com água e sabão, na prevenção de doenças e na propagação de certas infecções (FDA, 2020).

Na Tabela 1 abaixo, são apresentadas as principais características físico-químicas do triclosan bem como sua estrutura molecular.

Tabela 1 – Características físico-químicas do triclosan.

Estrutura molecular	
Fórmula	$C_{12}H_{17}Cl_3O_2$
Nomenclatura	5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol
Número CAS	3380-34-5
Coefficiente de partição octanol/água	4,8
pK_a	7,9
Solubilidade em água	10 mg L ⁻¹ a 20°C
Massa molar	289,54 g mol ⁻¹
Pressão de vapor	4×10^{-4} Pa a 20°C

Fonte: Nicnas, 2009.

De acordo com Anger et al. (2013), cerca de 96% do triclosan encontrado nos produtos de higiene, bem como seus metabólitos, são lançados diretamente no sistema de esgotamento sanitário após o seu uso. Agravando ainda mais essa situação, segundo o IBGE, no ano de 2010, 44,8% dos municípios brasileiros não possuíam rede de esgoto sanitário, o que indica que os efluentes domésticos eram lançados em fossas sépticas ou nos corpos de água, atingindo assim o ambiente aquático, possibilitando a contaminação dos lençóis freáticos e dos mananciais destinados a captação da rede pública de abastecimento, situação essa que deve persistir nos dias de hoje.

Outra grande preocupação a respeito do triclosan, é a sua tendência a sofrer reações no ambiente formando produtos de maior toxicidade. Dentre os principais produtos gerados pode-se citar o metil-triclosan, as dioxinas, os fenóis clorados e as bifenilas policloradas, que são lipofílicos e persistentes no meio ambiente, o que acaba resultando na sua acumulação em sedimentos e organismos aquáticos (Lumbreras et al, 2014).

Como este composto acaba chegando ao meio ambiente através do esgoto sanitário, sua presença tem sido relatada com frequência em águas de abastecimento, devido a sua baixa biodegradabilidade, fato este que causa preocupação, visto que os métodos convencionais de tratamento de águas demonstram ineficiência na remoção do mesmo (Button et al., 2019).

No Brasil não existe legislação que regulamente a presença deste composto em águas potáveis ou efluentes destinados ao lançamento em corpos receptores, assim pesquisas que abordem este tema são de extrema relevância. Diversos estudos de quantificação de triclosan relatam sua presença nos mais variados locais, como águas superficiais, estações de tratamento de efluentes, sedimentos e lodo de ETE (Kolpin et al., 2002; Singer et al., 2002; Nakada et al., 2010; Pasquini et al., 2014). Geralmente a concentração de triclosan no meio ambiente está na ordem de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Montagner et al. (2014) relataram a presença do triclosan em águas superficiais na região de São Paulo, na concentração de 2,2-6,6 ng L^{-1} . Já Santos et al., (2016) detectaram triclosan em águas superficiais da região de Curitiba – PR, na concentração de 415 ng L^{-1} .

Estudos como os de Lv et al. (2014), mostram que o triclosan já foi identificado em águas superficiais de diferentes países como Austrália, Suíça, Alemanha, Espanha e China, mostrando que o problema relativo à presença de compostos emergentes tem níveis globais.

Assim o uso de metodologias não convencionais de tratamento de água surge como uma opção quando a finalidade é a remoção destes compostos emergentes. Muitos métodos avançados de tratamento vêm sendo citados como eficientes na remoção de triclosan em água e esgoto, tais como a ozonização (Chen et al. 2012) e a extração líquido-líquido (Sun et al. 2012). Porém, a maioria dos métodos de tratamento é cara e envolve procedimentos complexos. Desta forma, os processos adsorptivos são altamente recomendados, uma vez que são uma técnica de separação usada para tratar águas de consumo humano e residuais, com alta eficiência e custo relativamente baixo quando comparados a outras tecnologias, além de não gerarem subprodutos e haver a possibilidade de reutilização do material adsorvente em vários ciclos até sua saturação (Russo et al., 2016).

Dentre os diversos adsorventes utilizados na indústria, destacam-se a sílica gel, a alumina, as zeólitas sintéticas, o carvão ativado e diversas argilas. Porém, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado por ter em sua composição uma estrutura microporosa homogênea e com elevada área superficial (Aljeboree, Alshirifi, Alkaim, 2017) e por ser obtido a partir de materiais orgânicos ricos em carbono (Omri, Wali, Benzina, 2016) que ajudam no processo de adsorção.

O carvão ativado também pode ser obtido a partir de matérias primas de baixo custo e com pouco ou nenhum valor econômico, como por exemplo, resíduos de madeiras e conchas (Omri, Wali, Benzina, 2016), cascas de frutas e sementes (coco, arroz, nozes) (Werlang et al, 2013), entre outros materiais carbonáceos.

Os materiais de origem vegetal apresentam várias vantagens, como o baixo custo, a abundância, renovabilidade e não são tóxicos (Tang et al., 2019). A casca de coco é uma das principais fontes lignocelulósicas para a produção de carvões ativados, uma vez que no Brasil há cerca de 280 mil hectares com palmeiras plantadas (Falasca et al., 2012).

A necessidade de tratamento de águas que serão utilizadas para captação e abastecimento, justifica o presente trabalho que tem como objetivo estudar o uso do processo de adsorção utilizando carvão ativado vegetal de casca de coco na remoção do contaminante triclosan em soluções aquosas sintéticas, a fim de se obter um método de tratamento efetivo na remoção deste composto emergente¹.

¹ Este trabalho de conclusão de curso está organizado em formato de artigo científico.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Os experimentos realizados para o presente trabalho foram desenvolvidos no Laboratório de Efluentes e Resíduos (LAER) da Universidade Federal da Fronteira Sul. Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analíticos. A solução estoque de triclosan foi preparada seguindo a metodologia descrita por Lu et al., (2009), onde 0,02 g de Irgasan® DP 300R foram diluídas em 20 mL de solução de NaOH ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), sendo posteriormente transferidas para um balão de 100 mL que foi aferido com água deionizada. Para o ajuste de pH utilizou-se soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl) nas concentrações de 0,1 M.

O carvão ativado de casca de coco utilizado neste trabalho foi fornecido pela Indústria Química Carbomafra S/A, Curitiba, PR. O adsorvente utilizado é o carvão granulado “Carbono 119”, de origem vegetal, produzido a partir de casca de coco, obtido por ativação térmica, com tamanho de partícula de 2,36 mm.

Cabe ressaltar que o carvão utilizado neste estudo é o mesmo utilizado e caracterizado no trabalho de Dervanoski (2009), sendo a caracterização deste, apresentada no Anexo I.

2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.2.1 Determinação das condições experimentais de adsorção

Foram avaliadas as condições experimentais de pH da solução, tempo de contato e massa de adsorvente a ser utilizada, com a finalidade de fixar estas variáveis nos demais ensaios previstos. Para isso, foram realizados testes preliminares em diferentes condições, onde os erlenmeyers contendo a solução de triclosan e o adsorvente permaneceram em agitador orbital, e em intervalos de tempo pré-determinados, foram retiradas alíquotas da amostra, e então a concentração do triclosan foi medida por espectrofotometria.

Através dos testes preliminares foi observado que durante o preparo da solução estoque de triclosan, o contaminante (em seu pH natural (10 a 11)) não se solubilizava, mesmo em agitação magnética. Diante disso, foram feitos ajustes de pH, onde notou-se que em uma faixa de pH próxima a 8 ocorria a dissolução e solubilização do contaminante, sendo que em valores abaixo de 8 ocorria a sua precipitação. Esse comportamento pode ser explicado observando-se a constante de dissociação do triclosan (pK_a 7,9), a qual indica que em $pH > pK_a$, mais de 50%

do triclosan estará dissociado (Harris, 2012). Ou seja, quanto mais alcalina for a solução, mais ionizada ela estará e maior será a dissolução do contaminante. Porém, a partir do pH 9 a forma desprotonada do triclosan é predominante em soluções aquosas.

Cabe destacar que a dissolução de maiores concentrações de triclosan utilizadas nesse trabalho só foi possível pois inicialmente o contaminante é dissolvido em solução de NaOH ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), visto que sua dissolução em água é baixa (10 mg L^{-1}) mas em soluções alcalinas é favorecida.

Para definir a melhor dosagem de massa de adsorvente e tempo de contato foram realizados seis ensaios, onde a massa de adsorvente foi variada de 0,2 g a 2,0 g e o tempo máximo de contato foi de 60 minutos. Após isso foi verificado que em 15 minutos e com uma massa de 1,2 g ocorreu a completa remoção do contaminante.

Portanto, as condições experimentais de adsorção para dar seguimento no planejamento DCCR foram definidas como, pH próximo a 8, tempo de contato de 15 minutos e massa de adsorvente de 1,2g.

2.2.2 Planejamento Experimental

Após a determinação das melhores condições experimentais do processo de adsorção, foi aplicada a metodologia de um planejamento por Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), a fim de se avaliar quais variáveis (agitação, temperatura do sistema e concentração do soluto) são significativas estatisticamente no processo de adsorção utilizando o carvão ativado. Cada uma das variáveis foi avaliada em três níveis (-1, 0, +1), com 18 ensaios, sendo 4 pontos centrais e 2 pontos axiais. Nas Tabelas 2 e 3, são apresentadas a matriz com valores reais e codificados, os fatores e níveis utilizados para a execução do planejamento experimental.

Tabela 2 – Fatores e níveis do delineamento composto central rotacional.

Fatores	Níveis				
	(-1,68)	(-1)	0	(+1)	(+1,68)
Concentração (mg/L)	6,59	10	15	20	23,41
Temperatura (°C)	18,18	25	35	45	51,82
Agitação (rpm)	15,91	50	100	150	184,09

Tabela 3 – Matriz com valores reais e codificados do delineamento composto central rotacional para os fatores analisados.

Experimento	Concentração (mg L⁻¹)	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)
1	10 (-1,00)	25 (-1,00)	50 (-1,00)
2	10 (-1,00)	25 (-1,00)	150 (1,00)
3	10 (-1,00)	45 (1,00)	50 (-1,00)
4	10 (-1,00)	45 (1,00)	150 (1,00)
5	20 (1,00)	25 (-1,00)	50 (-1,00)
6	20 (1,00)	25 (-1,00)	150 (1,00)
7	20 (1,00)	45 (1,00)	50 (-1,00)
8	20 (1,00)	45 (1,00)	150 (1,00)
9	6,59 (-1,68)	35 (0,00)	100 (0,00)
10	23,41 (1,68)	35 (0,00)	100 (0,00)
11	15 (0,00)	18,18(-1,68)	100 (0,00)
12	15 (0,00)	51,82 (1,68)	100 (0,00)
13	15 (0,00)	35 (0,00)	15,91 (-1,68)
14	15 (0,00)	35 (0,00)	184,09 (1,68)
15 (C)	15 (0,00)	35 (0,00)	100 (0,00)
16 (C)	15 (0,00)	35 (0,00)	100 (0,00)
17 (C)	15 (0,00)	35 (0,00)	100 (0,00)
18 (C)	15 (0,00)	35 (0,00)	100 (0,00)

2.2.3 Determinação de Triclosan

A análise do triclosan foi realizada via análise espectrofotométrica em comprimento de onda de 452 nm, e o branco reacional foi preparado sem a presença do Triclosan (Lu et al., 2009), cabe destacar que foi construída uma curva padrão de calibração, afim de se obter a concentração real do contaminante nas amostras.

2.2.4 Experimentos Cinéticos

As cinéticas de adsorção foram realizadas usando-se o dobro da massa de adsorvente e do volume da solução de triclosan em função do volume de alíquotas que seriam retiradas, pois em experimentos cinéticos não é indicado retirar mais do que 15% do volume total da solução. Visto isso, foram usados 200 mL de solução sintética de triclosan, com pH ajustado em 8, e 2,4 g de adsorvente em Erlenmeyers de 250 mL. O sistema batelada foi constantemente agitado a 150 rpm. Duas concentrações foram avaliadas neste estudo (6,58 e 22,79 mg L⁻¹). Uma alíquota de 3,5 mL foi coletada em intervalos de tempo regulares com uma micropipeta para posterior

análise espectrofotométrica. Os ensaios foram realizados com 30 e 70 min de contato sólido-líquido respectivamente para as duas concentrações.

2.3 TRATAMENTO DE DADOS

2.3.1 Modelos matemáticos

A quantidade de triclosan adsorvido em equilíbrio foi determinada através de um balanço de massa de acordo com a Equação 1 (Anexo II). Para ajustar os dados obtidos experimentalmente na adsorção de diferentes concentrações do triclosan no adsorvente de carvão ativado, foram utilizados os modelos cinéticos Pseudo-primeira ordem (Lagergreen, 1898), Pseudo-segunda ordem (Ho e McKay, 1998), e Avrami (Avrami, 1939). Para estudar a transferência de massa, utilizou-se o modelo da difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963). As equações dos modelos (2, 3, 4 e 5) são apresentadas no Anexo II.

2.3.2 Análises Estatísticas

Os resultados do planejamento experimental foram obtidos através da metodologia de planejamento e análise de experimentos do software Statistica 12, e os dados analisados por meio da análise de variância (ANOVA). Os parâmetros dos modelos que descrevem o comportamento cinético foram ajustados por regressão não linear, usando também o software Statistica 12. Para comparar e avaliar o melhor ajuste aos dados experimentais entre os modelos, além de determinar o coeficiente de correlação (R^2), foi usada ainda a função de erro relativo médio (ARE) (Equação 6 – Anexo II).

3 RESULTADOS

3.1 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS: AGITAÇÃO, TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO DE TRICLOSAN

Após a definição das condições que foram fixadas (pH 8,0, tempo de contato 15 min e massa de adsorvente 1,2g), realizou-se os ensaios previstos na matriz do planejamento experimental. Na Tabela 4, são apresentadas as respostas de cada ensaio do planejamento experimental DCCR avaliando a remoção do contaminante.

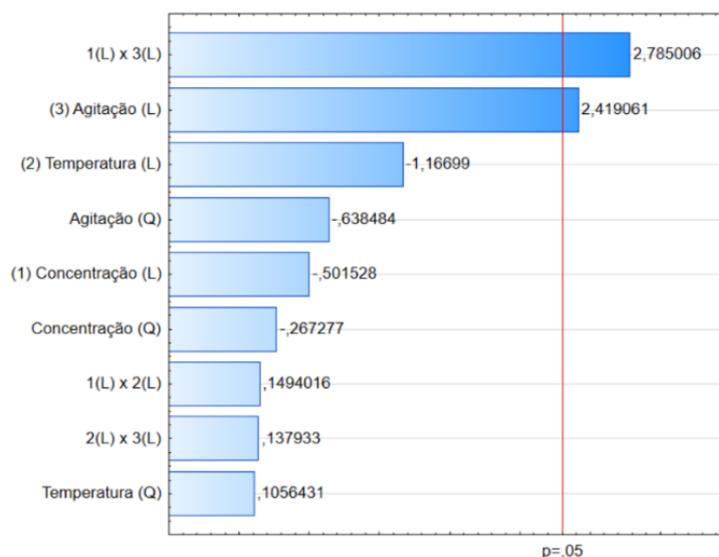
Tabela 4 – Concentração inicial, concentração final e remoção do contaminante após ensaios do planejamento composto central rotacional.

Ensaio	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	Concentração final (mg L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Agitação (rpm)	Remoção (%)
1	10,22	3,01	25	50	70,57
2	9,28	2,10	25	150	77,38
3	9,87	3,22	45	50	67,40
4	10,15	3,71	45	150	63,47
5	19,82	8,16	25	50	58,84
6	19,71	2,62	25	150	86,69
7	20,69	12,08	45	50	41,63
8	20,90	2,48	45	150	88,12
9	6,30	1,12	35	100	82,26
10	23,21	5,56	35	100	76,03
11	14,91	2,48	18	100	83,35
12	15,12	2,97	52	100	80,34
13	15,09	4,16	35	15,91	72,40
14	15,82	2,80	35	184	82,32
15	15,02	3,36	35	100	77,64
16	14,88	4,58	35	100	69,19
17	14,77	3,29	35	100	77,74
18	14,88	3,64	35	100	75,54

A maior remoção de triclosan observada no planejamento experimental ocorreu no ensaio 8 (88,12%), com concentração inicial de 20,90 mg L⁻¹, temperatura de 45°C e agitação de 150 rpm, logo, percebe-se que esses valores são os maiores avaliados no planejamento. Já o ensaio 7 foi o que apresentou menor percentual de remoção do contaminante (41,63%), tendo condições de menor temperatura (25°C) e menor agitação (50rpm).

Devido a variabilidade do sistema, foram considerados significativos os parâmetros com p- valores menores que 5% ($p < 0,05$). Desta forma, o gráfico de Pareto foi gerado para indicar os efeitos das variáveis na remoção de triclosan em soluções aquosas utilizando casca de coco como adsorvente, sendo exposto na Figura 1.

Figura 1 – Gráfico de Pareto para efeitos das variáveis estudadas em termos da remoção do triclosan utilizando carvão ativado comercial considerando 95% de confiança ($p=0.05$)



Através da Figura 1, é possível observar que entre as condições usadas o termo linear da agitação (2,42) foi a única variável estatisticamente significativa, apresentando valor positivo, indicando que o aumento da agitação favorece a adsorção do contaminante. Segundo Ruthven (1984) conforme aumenta-se a agitação, diminui-se a espessura da camada limite, diminuindo as resistências e promovendo uma rápida transferência de massa da fase fluida para a superfície do adsorvente. A interação linear entre a concentração e a agitação também se mostrou significativa (2,78). Esses resultados condizem com os observados na Tabela 4, onde percebe-se que a maior remoção do contaminante (88,12%) ocorreu justamente nos ensaios em que a concentração e a agitação eram maiores. O mesmo pode ser observado nos ensaios dos pontos centrais, que apresentaram remoções significativas ($> 69,19\%$) e foram realizados em condições semelhantes ($15 \pm 1 \text{ mg L}^{-1}$ e 100 rpm).

Ainda, verificou-se que a temperatura e a concentração avaliadas não foram significativas, sendo assim possível reduzir os custos de operação, utilizando concentrações maiores do contaminante e aplicando-se a temperatura ambiente no processo.

Após isso, foi realizada a análise estatística dos dados obtidos no planejamento DCCR, onde os resultados para remoção de triclosan não tiveram seu modelo validado utilizando uma confiança de 95%, uma vez que a porcentagem de variação explicada (R^2) foi de 68,45% e o $F_{\text{calculado}}$ (2,818) foi menor que o F_{tabelado} (3,388), não sendo possível gerar superfícies de resposta para o modelo. A Tabela 5 apresenta a análise estatística para o planejamento experimental adotado para o processo de adsorção de triclosan.

Tabela 5 – ANOVA da remoção de triclosan para o processo de adsorção utilizando carvão ativado de casca de coco.

Fatores	SS*	df*	MS*	F*	p-valor
(1) Concentração (mg L⁻¹) (L)	21,227	1	21,2270	0,251531	0,629507
Concentração (mg L⁻¹) (Q)	6,029	1	6,0287	0,071437	0,796017
(2) Temperatura (°C) (L)	114,930	1	114,9303	1,361872	0,276819
Temperatura (°C) (Q)	0,942	1	0,9418	0,011160	0,918466
(3) Agitação (rpm) (L)	493,847	1	493,8467	5,851857	0,041911
Agitação (rpm) (Q)	34,403	1	34,4032	0,407662	0,541001
1L x 2L	1,884	1	1,8837	0,022321	0,884934
1L x 3L	654,562	1	654,5618	7,756257	0,023740
2L x 3L	1,606	1	1,6056	0,019026	0,893702
Error	675,132	8	84,3915		
SS Total	2140,074	17	2140,074		

*SS: Soma dos quadrados; df: Graus de liberdade; MS: Quadrados médios; F: Razão de $F_{\text{calculado}}$, em relação ao valor de F_{tabelado} ; 1Lx2L: Interação linear dos fatores concentração e temperatura; 1Lx3L: Interação linear dos fatores concentração e agitação; 2Lx3L: Interação linear dos fatores agitação e temperatura.

3.2 ESTUDO CINÉTICO

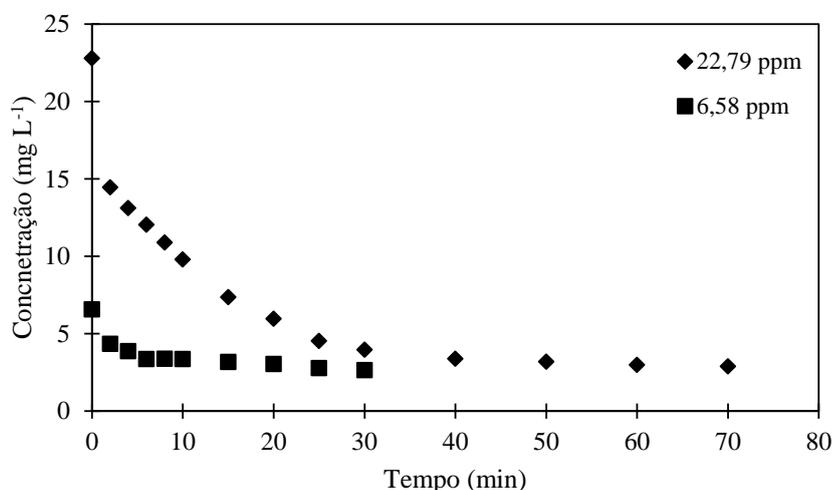
3.2.1 Tempo de equilíbrio

Os experimentos cinéticos foram realizados em reator batelada, para duas concentrações de triclosan (6,58 e 22,79 mg L⁻¹), 150 rpm sob a temperatura ambiente de 25°C. A Figura 2, apresenta o comportamento cinético da adsorção do triclosan para as duas concentrações estudadas.

Observando-se o comportamento da adsorção ao longo do tempo, pode-se dizer que para a concentração de 6,58 mg L⁻¹ o equilíbrio foi atingido em 30 min, alcançando uma remoção de 59,87%. Já para a concentração de 22,79 mg L⁻¹, o equilíbrio foi atingido em 40 min e obteve-se uma remoção de 85,19%. Estes resultados podem ser considerados promissores quando comparados aos resultados de Kaur et al. (2018), que utilizou o carvão ativado Darco G60 para avaliar a adsorção de uma solução multicomponentes contendo triclosan e para este composto obteve um tempo de equilíbrio de 180 min e uma remoção de apenas 60,8%.

Já Khori et al. (2018), em condições relativamente semelhantes (5mg L⁻¹; 0,1 g de carvão ativado e 150 rpm) obteve um tempo de equilíbrio de 20 min e uma remoção de 80,8%, porém quando o tempo de contato adsorbato/adsorvente foi aumentado para 60 min (tempo próximo ao usado neste trabalho) a remoção de triclosan caiu para 46,2%. Desse modo, pode-se dizer que o carvão ativado vegetal de casca de coco é um ótimo adsorvente para a remoção de triclosan.

Figura 2 – Cinéticas de adsorção do triclosan no carvão ativado vegetal nas concentrações de 6,58 e 22,79 mg L⁻¹ (1,2 g, 25 °C e 150 rpm).



Neste estudo é possível observar que a adsorção foi extremamente rápida e que a quantidade de triclosan adsorvida aumenta quando a concentração do soluto também aumenta. Isso pode ser explicado pelo fato de a concentração inicial mais elevada fornecer a força motriz necessária para a resistência de transferência de massa do adsorbato entre a fase aquosa e a fase sólida ser superada (Hameed, B. H., Krishni, R.R e Sata S.A., 2009). Portanto, uma concentração inicial maior proporcionou uma força motriz maior, resultando em um aumento na capacidade de adsorção.

3.2.2 Tratamento Cinético

O tratamento cinético dos dados experimentais tem o intuito de demonstrar os mecanismos de transferência de massa que controlam a adsorção de triclosan no carvão ativado vegetal de casca de coco. Para isso, foram utilizados três modelos cinéticos, pseudo-primeira Ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami.

Os três modelos utilizados se ajustaram bem aos dados experimentais. Os parâmetros cinéticos dos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami com os respectivos valores da função erro para a adsorção de triclosan são apresentados na Tabela 6.

Analisando a Tabela 6 e as Figuras 3 e 4, o modelo cinético pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais para as duas concentrações avaliadas, visto que apresentou o melhor coeficiente de correlação (R^2) e o menor erro relativo médio (ARE), quando comparado ao modelo pseudo-primeira ordem e ao modelo de Avrami. Além disso, pode-se observar que a quantidade de triclosan adsorvida experimentalmente ($q_{e \text{ exp}}$), para as duas concentrações estudadas, é próxima do valor de adsorção calculado ($q_{e \text{ exp}}$) usando o modelo pseudo-segunda ordem.

O modelo cinético pseudo-segunda ordem prevê a adsorção do contaminante em pelo menos dois sítios ativos, e é governado por ligações químicas extremamente fortes e difíceis de serem rompidas (Prajapati e Mondal, 2020). Em vários trabalhos da literatura sobre adsorção de triclosan o modelo cinético pseudo-segunda ordem é o que geralmente melhor representa os dados experimentais (Sun et al., 2012; Tohid e Cai, 2016; Khori et al., 2018; Kaur et al., 2018 e Czech et al., 2021).

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos dos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami com os respectivos valores da função erro para a adsorção de triclosan nas concentrações de 6,58 e 22,79 mg L⁻¹.

Modelo	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	
	6,58	22,79
Pseudo-primeira ordem		
q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	0,328	1,594
q _{e,calc} (mg g ⁻¹)	0,316	1,594
k ₁ (min ⁻¹)	0,330	0,137
R ² (adimensional)	0,957	0,973
ARE (%)	7,495	7,575
Pseudo-segunda ordem		
q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	0,328	1,594
q _{e,calc} (mg g ⁻¹)	0,350	1,666
k ₂ (min ⁻¹)	1,442	0,105
R ² (adimensional)	0,965	0,988
ARE (%)	5,578	5,004
Avrami		
q _{eE,exp} (mg g ⁻¹)	0,328	1,594
q _{e,calc} (mg g ⁻¹)	0,316	1,594
k _{AV} (min ⁻¹)	0,532	0,626
n _{AV} (adimensional)	0,618	0,218
R ² (adimensional)	0,957	0,973
ARE (%)	7,486	7,576

Figura 3 – Cinética de adsorção do triclosan no carvão ativado vegetal na concentração de 6,58 mg L⁻¹ ajustada aos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami (1,2 g, 25 °C e 150 rpm).

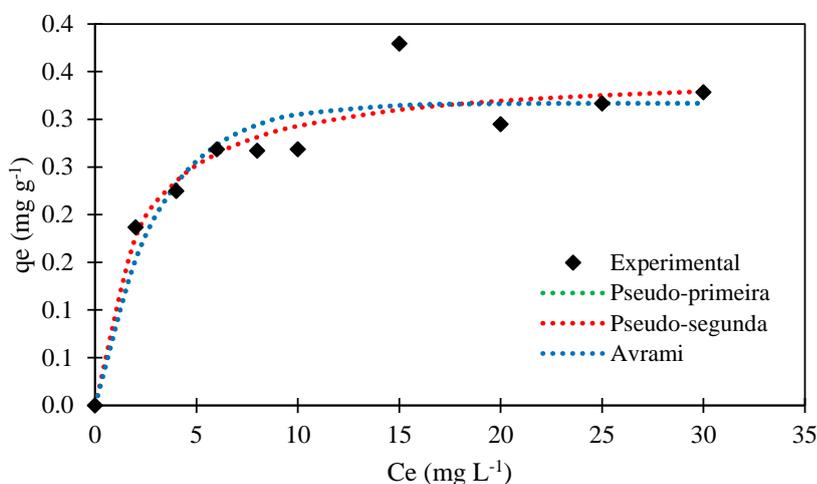
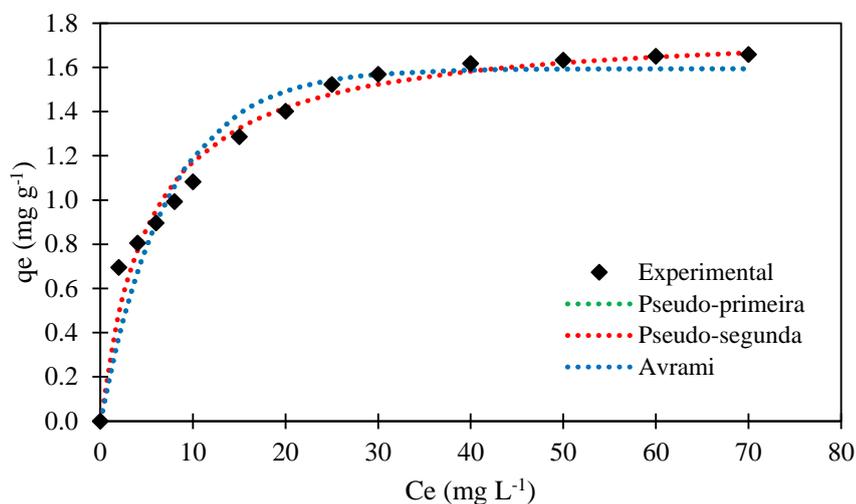


Figura 4 – Cinética de adsorção do triclosan no carvão ativado vegetal na concentração de 22,79 mg L⁻¹ ajustada aos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Avrami (1,2 g, 25 °C e 150 rpm).



Outro apontamento importante a ser realizado é a redução da velocidade de adsorção (k_2) conforme o aumento da concentração do contaminante, isso ocorreu pelo fato de o equilíbrio cinético levar mais tempo para ser alcançado e por que os adsorbatos são adsorvidos mais lentamente em concentrações mais altas, como observado no estudo de Tohidi e Cai (2016).

A cinética de adsorção ainda foi avaliada usando modelos que descrevem a transferência de massa da fase fluida das moléculas do contaminante para a fase sólida do adsorvente. Sendo assim, os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Weber e Morris (1963), que explica a difusão intrapartícula, onde a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo, sendo determinante para a velocidade. As Figuras 5 e 6 apresentam os dados cinéticos da adsorção de triclosan em carvão ativado vegetal de casca de coco nas concentrações de 6,58 e 22,79 mg L⁻¹, respectivamente, ajustados ao modelo de difusão intrapartícula.

Figura 5 – Dados cinéticos de adsorção do triclosan no carvão ativado vegetal na concentração de $6,58 \text{ mg L}^{-1}$ ajustados ao modelo de difusão intrapartícula ($1,2 \text{ g}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 150 rpm).

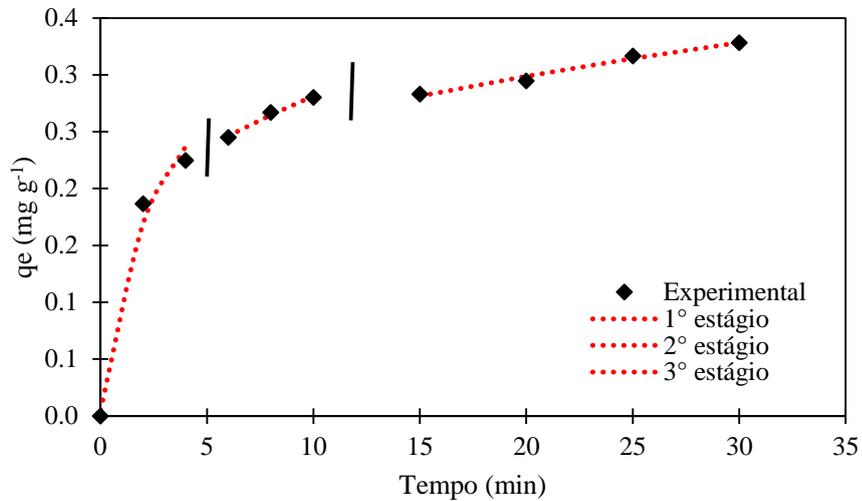
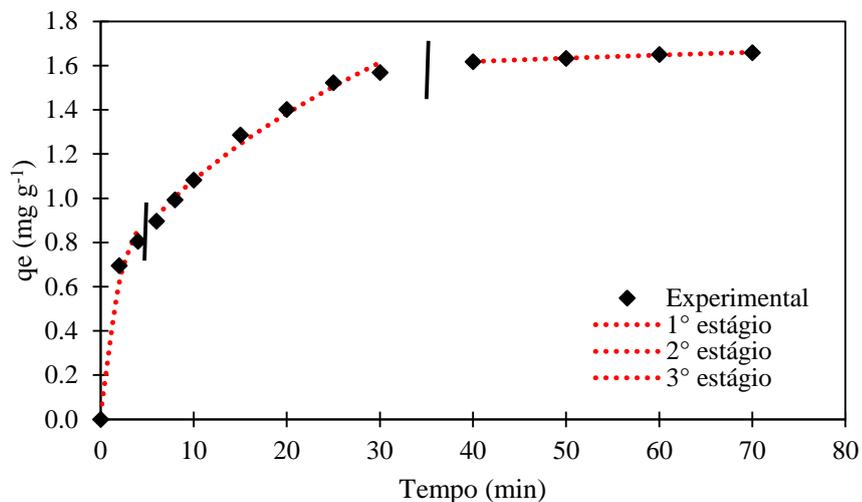


Figura 6 – Dados cinéticos de adsorção do triclosan no carvão ativado vegetal na concentração de $22,79 \text{ mg L}^{-1}$ ajustados ao modelo de difusão intrapartícula ($1,2 \text{ g}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e 150 rpm).



Como pode-se observar nas figuras acima, o processo de adsorção pode ser dividido em três estágios. O primeiro estágio, obtido nos primeiros 4 minutos, para as duas concentrações, corresponde a transferência de massa externa, onde a velocidade e a taxa de adsorção foram maiores devido a presença de sítios ativos e grupos funcionais de superfície. Outros fatores que ainda influenciam a transferência de massa externa são a concentração e a agitação, dessa forma, a maior concentração de triclosan nesse estágio inicial foi capaz de acelerar a difusão para a superfície sólida (Nascimento et al., 2014).

O segundo estágio foi estabelecido em, 10 minutos para a concentração de 6,58 mg L⁻¹ e 30 minutos para a concentração de 22,79 mg L⁻¹. Nesse estágio ocorre a adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a taxa limitante da adsorção (Silva et al., 2015). Ainda existe a presença de sítios ativos disponíveis para a adsorção, embora muitos já tenham sido preenchidos no estágio anterior.

O terceiro e último estágio corresponde ao estágio de equilíbrio, onde a velocidade de adsorção começa a diminuir devido as baixas concentrações do adsorbato na fase líquida (Nascimento et al., 2014).

Na Tabela 7, são apresentados os parâmetros do modelo de difusão intrapartícula, onde é possível observar que o modelo apresentou um excelente ajuste aos dados experimentais, com coeficiente de correlação (R²) acima de 0,986. A constante k_{id} (min⁻¹) representa a velocidade de difusão nos poros, enquanto a constante C (mg g⁻¹) está relacionada com a espessura da camada limite.

Tabela 7 – Parâmetros obtidos do modelo difusão intrapartícula com os respectivos valores da função erro para a adsorção de triclosan nas concentrações de 6,58 e 22,79 mg L⁻¹.

Modelo	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	
	6,58	22,79
Difusão Intrapartícula		
1° estágio		
k _{id} (min ⁻¹)	0,418	0,115
C (mg g ⁻¹)	0,023	0,005
R ² (adimensional)	0,986	0,991
ARE (%)	6,088	4,989
2° estágio		
k _{id} (min ⁻¹)	0,230	0,049
C (mg g ⁻¹)	0,353	0,125
R ² (adimensional)	0,994	0,994
ARE (%)	1,762	0,548
3° estágio		
k _{id} (min ⁻¹)	0,020	0,029
C (mg g ⁻¹)	1,487	0,167
R ² (adimensional)	0,995	0,989
ARE (%)	0,079	0,703

O modelo de Webber e Morris sugere que se o primeiro segmento de reta (estágios iniciais de adsorção) possuir coeficiente linear igual a zero, ou seja, o segmento de reta corta a origem, então a difusão intrapartícula controla o processo de adsorção. Desse modo, pode-se dizer que nesse estudo a difusão intrapartícula não foi totalmente controladora do processo e outros mecanismos, como a adsorção superficial externa e o equilíbrio de adsorção estão envolvidos no processo (Özcan et al., 2005; Tang et al., 2019).

Analisando a Tabela 7, observa-se que os valores de C diminuíram com o aumento da concentração de triclosan, o que indica a diminuição da espessura da camada limite nas maiores concentrações. Quanto maior a concentração, maior é a força motriz fazendo com que a resistência a transferência de massa seja diminuída. A velocidade de difusão no poro (k_{id}) também diminuiu com o aumento da concentração de triclosan. A diminuição da velocidade de difusão no poro pode ter ocorrido pelo fato de que em mais altas concentrações do contaminante, o equilíbrio cinético pode levar mais tempo para ser alcançado, principalmente na etapa de equilíbrio final, como observado no estudo de Tohidi e Cai (2016).

3.3 MECANISMOS DE ADSORÇÃO

A partir do ensaio de adsorção e dessorção de N_2 , proposto por Brunauer et al. (1938), foi possível classificar o carbono como sendo microporoso e com possibilidade de ocorrer adsorção química (tipo I). A caracterização química do adsorvente realizada por meio da titulação de Boehm revelou os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado. A predominância é de grupos básicos ($8,10 \times 10^{-4}$ mEq 100 g⁻¹), porém há ainda em menor quantidade grupos ácidos ($2,87 \times 10^{-4}$ mEq 100 g⁻¹), sendo distribuídos em fenóis ($2,43 \times 10^{-4}$ mEq 100 g⁻¹) e lactonas ($4,35 \times 10^{-5}$ mEq 100 g⁻¹). Ainda, verificou-se através de uma análise elementar que há presença significativa de carbono (76,64%), seguido de oxigênio (9,15%) e ferro (7,59%).

Estes resultados de caracterização ajudam na compreensão dos mecanismos de sorção, assim como, uma possível explicação para a capacidade de adsorção ter sido relativamente baixa. O estudo de Czech et al. (2020) revelou que as características estruturais, como volume de poros e área superficial, podem não ser tão efetivas na adsorção do triclosan no carvão ativado quanto a presença de grupos funcionais. Fang et al. (2009) realizou um estudo sobre a influência das características físicas, químicas e morfológicas sobre a remoção de triclosan por

meio do processo de adsorção, observando uma diminuição de capacidade de adsorção com o aumento da concentração de oxigênio nos adsorventes e aumento com a presença de compostos nitrogenados. A partir dessa análise, percebe-se que há grande influência da quimissorção neste processo. Diante disso, uma alternativa para potencializar a adsorção do triclosan utilizando este carvão ativado é a calcinação em altas temperaturas do mesmo a fim de remover a maior quantidade de compostos nitrogenados possíveis.

4 CONCLUSÃO

A adsorção utilizando o carvão ativado vegetal de casca de coco se mostrou um processo eficiente na remoção de triclosan em soluções aquosas. As únicas variáveis que interferiram estatisticamente no processo foram a agitação, e a interação linear entre a concentração de soluto e agitação do sistema. O aumento da agitação favorece a adsorção do contaminante. O tempo de equilíbrio, para as duas concentrações estudadas 6,58 e 22,79 mg L⁻¹, foi de 30 e 40 min, respectivamente, proporcionando uma remoção de até 85,19%. A cinética se mostrou extremamente favorável e rápida, ajustando-se melhor ao modelo pseudo-segunda ordem para as duas concentrações em estudo, apresentando coeficiente de correlação (R²) de 0,965 para a menor concentração e 0,988 para a maior.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aljeborre, A.M., Alshirifi, A.N., Alkaim, A. F., 2017. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, 10. 3381–3393. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>
- Andrade, I. P., Fardin, R. F., Xavier, K, B, C., Nunes, A. P. F., 2011. Concentração inibitória mínima de antissépticos bucais em micro-organismos da cavidade oral. *Revista brasileira de pesquisa e saúde*. 13. 10-16.
- Anger, C.T., Sueper, S., Blumentritt, D. J., Mcneill, K., Engstrom, D.R., Arnold, W.A., 2013. Quantification of triclosan, chlorinated triclosan derivatives, and their dioxin photoproducts in Lacustrine sediment cores. *Environmental Science & Technology*, 47, 1833–1843. <https://doi.org/10.1021/es3045289>
- Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 2021. Resolução da diretoria colegiada – RDC 29/2012. Lista de substâncias de ação conservante permitidas para produtos de higiene pessoal.
- Avrami, M., 1939. Kinetics of phase change. I: General theory. *J Chem Phys* 7:1103-1112.
- Button, M.; Cosway, K.; Sui, J.; Weber, K., 2019. Impacts and fate of triclosan and sulfamethoxazole in intensified re-circulating vertical flow constructed wetlands. *Science of The Total Environment*, 649, 1017–1028. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.395>
- Brunauer S, Emmett P.H., Teller E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*. 60:309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Chen, X., Richard, J., Liu, Y., Dopp, E., Tuerk, J., Bester, K., 2012. Ozonation products of triclosan in advanced wastewater treatment. *Water Research*. 46, 2247-2256. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.039>
- Czech, B., Konczack, M., Rakowska, M., Oleszczyk, P., 2021. Engineered biochars from organic wastes for the adsorption of diclofenac, naproxen and triclosan from water systems. *Journal of Cleaner Production*. 288. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125686>
- Ebele, A. J., Abdallah, M. A., Harrad, S., 2016. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*. 3, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
- EPA – United States Environmental Protection Agency. 2008. Reregistration eligibility decision for triclosan - List B. Case No 2340. Disponível em: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P1001QGB.txt>. Acesso em: 11/2020.

- Falasca, S.L., Miranda Del Fresno, C., Ulberich, A., 2012. Possibilities for growing queen palm (*Syagrus romanzoffiana*) in Argentina as a biodiesel producer under semi-arid climate conditions. *International Journal Hydrogen Energy* 37, 14843–14848. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.092>
- Fang, S.F., Pendleton, P., Badalyan, A., 2009. Effects of surface functional groups of activated carbon on adsorption of triclosan from aqueous solution. *International Journal Environmental Technology and Management*. 10:36–45. <https://doi.org/10.1504/IJETM.2009.021576>
- FDA – United States food and drug administration. 2020. FDA issues final rule on safety and effectiveness of antibacterial soaps. Disponível em: <https://www.fda.gov/news-events/press-announcements/fda-issues-final-rule-safety-and-effectiveness-antibacterial-soaps>. Acesso em: 11/2020.
- Hameed, B.H., Krishni, R. R., Sata S. A. 2009. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of cationic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 162. 1. 305-311. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.036>
- Harris, D. C. 2012. *Análise Química Quantitativa*. Editora LTC. 8ª edição. Rio de Janeiro.
- Heller, L.; Pádua, V. L., 2006. *Abastecimento De Água Para Consumo Humano*. Belo Horizonte. Editora UFMG.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 76, 822–827. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450760419>
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Atlas de saneamento 2011 – Abrangência dos serviços de saneamento. Disponível em: <http://biblioteca.ibge.gov.br/index.php/biblioteca-atálogo?view=detalhes&id=253096>. Acessado em 11/2020.
- Kaur, H., Bansawal, A., Hippargi, G., Pophali, G., 2018. Effect of hydrophobicity of pharmaceuticals and personal care products for adsorption on activated carbon: Adsorption isotherms, kinetics and mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*. 25. 20473–20485. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0054-7>
- Khori, N., Hadibarata, T., Elshikh, M., Al-Ghamdi, A. A., Salmiati, Yusop, Z., 2018. Triclosan removal by adsorption using activated carbon derived from waste biomass: Isotherms and kinetic studies. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 65. 8. 951-959. <https://doi.org.ez372.periodicos.capes.gov.br/10.1002/jccs.201700427>

- Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M.T., Thurmann, M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., Buxton, H. T., 2002. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*. <https://doi.org/10.1021/es011055j>
- Lagergreen, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakademiens* 24, 1–39.
- Lu, H.; Ma, H.; Tao, G. 2009. Spectrophotometric determination of triclosan in personal care products. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 73, 5, 854-857. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2009.04.007>
- Lumbreras, R. G., Landaluze, J. S.; Cámara, C. 2014. Analytical performance of two miniaturised extraction methods for triclosan and methyltriclosan, in fish roe and surimi samples. *Food Chemistry*. 146, 141-148. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.09.055>
- Lv, M., Sun, Q., Xu, H., Lin, L., Chen, M., Yu, C. 2014. Occurrence and fate of triclosan and triclocarban in a subtropical river and its estuary. *Marine Pollution Bulletin*. 88, 383-388. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.07.065>
- Montagner, C. C., Jardim, W. F., Von Der Ohe, P. C., Umbuzeiro, G. A., 2014. Occurrence and potential risk of triclosan in freshwaters of São Paulo, Brazil—the need for regulatory actions. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 1850-1858. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2063-5>
- Nakada, N., Yasojima, M., Okayasu, Y., Komori, K., Suzuki, Y., 2010. Mass balance analysis of triclosan, diethyltoluamide, crotamiton and carbamazepine in sewage treatment plants. *Water Science and Technology*. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.100>
- Nascimento, R.F. do, de Lima, A.C.A., Vidal, C.B., Melo, D. de Q., Raulino, G.S.C., 2014. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. *Imprensa Universitária, Fortaleza*
- Nicnas –Department Of Health And Ageing. Priority Existing Chemicals Assessment Report Nº 30. Triclosan. 01/2009.
- Omri, A., Wali, A., Benzina, M. 2016. Adsorption of bentazon on activated carbon prepared from Lawsonia inermis wood: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 9. 1729–1739. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.047>
- Özcan, A.S., Erdem, B., Özcan, A., 2005. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 266, 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.001>
- Pasquini, L., Munoz, J. M., Ponsc, M. N., Xavier, Y., Xavier, D., Le, N. D., France-Lanord, C., Görner, T., 2014. Occurrence of eight household micropollutants in urban wastewater and their fate in a wastewater treatment plant. Statistical evaluation. *Science of The Total Environment*. 481. 459-468. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.075>

- Prajapati, A.K., Mondal, M.K., 2019. Hazardous As(III) removal using nanoporous activated carbon of waste garlic stem as adsorbent: Kinetic and mass transfer mechanisms. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 36, 1900–1914. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0376-x>
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 177, 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>
- Russo, V., Masiello, D., Trifuoggi, M., Di Serio, M., Tesser, R., 2016. Design of an adsorption column for methylene blue abatement over silica: From batch to continuous modeling. *Chemical Engineering Journal*. 302, 287–295. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.020>
- Ruthven, D. M. 1984. *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons.
- Santos, M. M., Brehem, F., Filippe, T. C., Knapik, H. G., Azevedo, J. C. R. 2016. Occurrence and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil: a problem of emerging compounds in an emerging country. *Brazilian Journal of Water Resources*. <https://doi.org/10.1590/2318-0331.011616018>
- Silva, R., T., Dervanoski, A., Haupenthal, L., D., Souza, S., Souza, A., Luz., C., 2015. Simulação numérica e ensaios experimentais da remoção de Fe (III) da água para utilização nas indústrias alimentícias. *Engenharia Sanitária Ambiental*. 20. 4. 653-663. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522015020040112681>
- Singer, H., Muller, S., Tixier, C., Pillonel, L., 2002. Triclosan: Occurrence and Fate of a Widely Used Biocide in the Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater Treatment Plants, Surface Waters, and Lake Sediments. *Environ Science & Technology*. <https://doi.org/10.1021/es025750i>
- Sun, J., Yi, C. L., Zhao, R. S., Wang, X., Jiang, W.Q., Wang, X.K., 2012. Determination of trace triclosan in environmental water by microporous bamboo-activated charcoal solid-phase extraction combined with HPLC-ESI-MS. *Journal of Separation Science*. 35, 2781-2786. <https://doi.org/10.1002/jssc.201200328>
- Tang, Y., Zhao, Y., Lin, T., Li, Y., Zhou, R., Peng, Y., 2019. Adsorption performance and mechanism of methylene blue by H₃PO₄- modified corn stalks. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103398. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103398>
- Tohidi, F., Cai, Z., 2016. Adsorption isotherms and kinetics for the removal of triclosan and methyl triclosan from wastewater using inactivated dried sludge. *Process Biochemistry*. 51. 1069-1077. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2016.04.018>
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption carbon from solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division*. 89, 31–60.

- Werlang, B. E., Schneider, R., Rodriguez, A. L., Niedersberg, C., 2013. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. *Revista Jovens Pesquisadores*, 3, 156-167.
<http://dx.doi.org/10.17058/rjp.v3i1.3600>
- Zhao, J. L., Ying, G.G., Liu, Y.S., Chen, F., Yang, J. F., Wang, L., 2010. Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the Pearl River system, South China: From source to the receiving environment. *Journal Hazardous Materials*, 179, 215-222.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.082>

ANEXOS

ANEXO I – Caracterização química, física, textural e morfológica do carvão ativado vegetal de casca de coco segundo Dervanoski (2009).

O carvão ativado vegetal de casca de coco foi secado a 105°C em estufa por 3 horas. Os resultados da caracterização química e física do carvão estão apresentados na Tabela A.

Tabela A - Caracterização química e física do carvão ativado vegetal de casca de coco utilizado na adsorção do triclosan.

Parâmetros	
Umidade	0,03 (% B.S.)
Cinzas	1,40 (% B.S.)
Matéria Volátil	3,59 (% B.S.)
Carbono Fixo	94,99 (% B.S.)
Dureza	Min. 90% (fonte Carbomafra)
Massa Específica	0,57 g/mL
Tamanho da partícula	0,85 mm

B.S.: Base Seca.

O carvão ativado apresenta baixas umidade e quantidade de cinzas e alta quantidade de carbono fixo, o que o caracteriza como um bom material adsorvente.

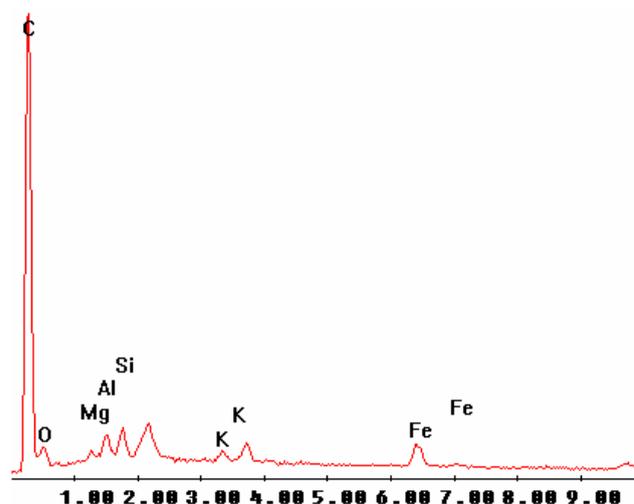
A Tabela B apresenta a análise elementar obtida no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Tabela B – Análise elementar do carvão utilizado na adsorção do triclosan.

Análise Elementar	(% B.S.)
Carbono	76,64
Oxigênio	9,15
Magnésio	0,85
Alumínio	2,16
Silício	2,38
Potássio	1,22
Ferro	7,59

A Figura A mostra os espectros das amostras de carvão ativado vegetal de casca de coco obtidos por espectrometria de energia dispersiva de Raio-X (EDAX) no MEV, apresentados no trabalho de Dervanoski (2009).

Figura A – Espectro da amostra de carvão ativado vegetal de casca de coco.



Para a determinação dos grupos funcionais de superfície Dervanoski utilizou o método titulométrico de Boehm. Os resultados obtidos na determinação dos grupos superficiais são apresentados na Tabela C.

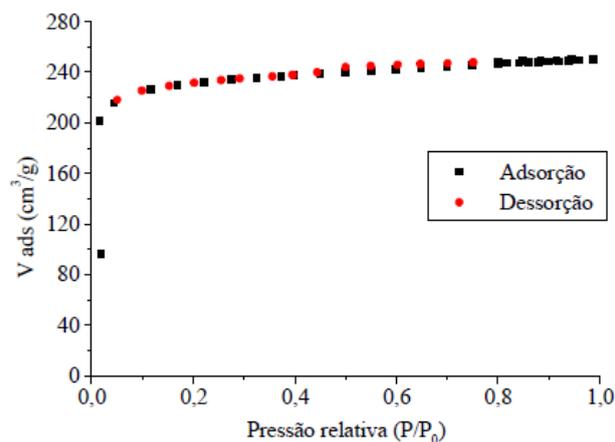
Tabela C – Determinação dos grupos superficiais do carvão ativado seguindo o método de Boehm.

Grupos Funcionais	(mEq/100g)
Grupos funcionais básicos totais	$8,10 \times 10^{-4}$
Grupos ácidos totais	$2,86593 \times 10^{-4}$
Ácidos carboxílicos	Não detectado
Lactonas	$4,35 \times 10^{-5}$
Fenóis	$2,43 \times 10^{-4}$

A caracterização textural do carvão ativado vegetal de casca de coco de acordo com Dervanoski (2009), incluiu a determinação da área superficial, extensão da microporosidade e a distribuição do tamanho dos poros.

A Figura B representa a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K da amostra de carvão ativado vegetal de casca de coco.

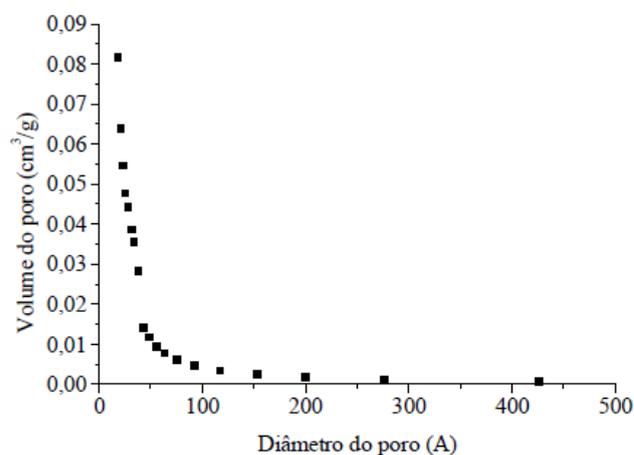
Figura B – Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ a 77K para o carvão ativado.



Dervanoski (2009), a classifica como sendo de tipo I, de acordo com a metodologia proposta por BET. Essa classificação de isoterma é típica de sólidos com alta microporosidade. Para se obter a área superficial do carvão ativado, o modelo de BET foi aplicado aos dados de adsorção de N₂ a pressão relativa de 0,05-0,35, quando a cobertura da monocamada de moléculas de N₂ é assumida para ser completa.

A figura C mostra a distribuição do tamanho dos poros, segundo o método BJH (Barret, Joyner e Halenda), para o carvão ativado vegetal de casca de coco (Dervanoski, 2009).

Figura C – Distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado pelo método BJH.



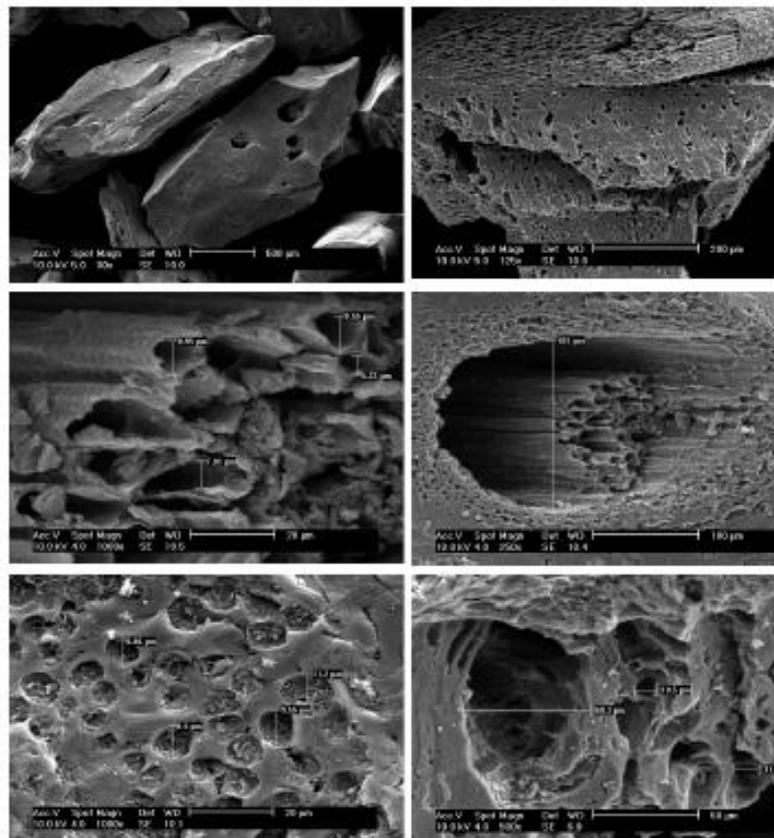
A tabela D apresenta as características texturais do carvão ativado vegetal de casca de coco.

Tabela D – Características texturais do carvão ativado vegetal.

Características texturais	
Área superficial	724 m ² /g
Volume de poro	0,39 cm ³ /g
Diâmetro médio dos poros	21,35 Å
Volume de microporo	0,31 cm ³ /g
Área do microporo	614 m ² /g
Distribuição dos poros da partícula	Valor mínimo: 18 Å; Valor máximo: 400 Å

A caracterização morfológica do carvão ativado foi realizada através de imagens obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura, na ampliação de 30, 125, 250, 500 e 1000 vezes, que são apresentadas na Figura D.

Figura D – Micrografias do carvão ativado vegetal de casca de coco.



ANEXO II – Equações utilizadas para estimar os parâmetros cinéticos da adsorção de triclosan em carvão ativado vegetal de casca de coco.

Modelo	Equação
Balanço de massa	$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{W}$ (1)
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e \times [1 - \exp(-k_1 \times t)]$ (2)
Pseudo-segunda ordem	$q_t = \frac{q_e^2 \times k_2 \times t}{k_2 \times q_e \times t + 1}$ (3)
Avrami	$q_t = q_e \times [1 - \exp(-(k_{AV} \times t)^{n_{AV}})]$ (4)
Difusão intrapartícula	$q_t = k_{id} \times \sqrt{t} + C$ (5)
Coeficiente de correlação	$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,calc})}{\sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}$ (6)
Erro relativo médio	$ARE = \frac{100\%}{n} \sum_{i=1}^n \left \frac{q_{e,exp} - q_{e,calc}}{q_{e,exp}} \right $ (7)

Onde: C_0 - concentração inicial do corante (mg L^{-1}); C_e - concentração no equilíbrio (mg L^{-1}); V - volume da solução do adsorbato (L); W - massa do adsorvente (g); qt - quantidade do adsorbato adsorvido (mg g^{-1}) no tempo t ; q_e - quantidade do adsorbato adsorvido (mg g^{-1}) no equilíbrio; t - tempo (min); k_1 - constante da cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); k_2 - constante da cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$); k_{AV} - constante cinética para o modelo de Avrami (min^{-1}); n_{AV} - constante para o modelo de Avrami (adimensional); k_{id} - constante de difusão intra- partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$); C - constante relacionada a espessura da camada limite (mg g^{-1}); $q_{e,exp}$ - quantidade do adsorbato adsorvido experimentalmente (mg g^{-1}); $q_{e,cal}$ - capacidade de adsorção estimada pelo modelo (mg g^{-1}); n - número de experimentos realizados;