



Estudo cinético da biodegradação de triclosan em reator batelada contendo carvão ativado como suporte em reator batelada

Tainá Cristini da Silva¹
 Gabriel Andre Tochetto²
 Josiane Bampi³
 Vilson Conrado da Luz⁴
 Clarissa Ferreira Pin⁵
 Adriana Dervanoski⁶
 Gean Delise Leal Pasquali⁷

Resumo

A presença de contaminantes emergentes tal como o triclosan, no meio aquático, mesmo que em baixas concentrações, é uma preocupação mundial. Esses contaminantes não são removidos por processos de tratamento convencionais sendo que há relato em várias partes do mundo que esses compostos são encontrados na água/efluente tratado. Assim, neste trabalho, foi avaliada a remoção de triclosan em solução aquosa através da aplicação de um sistema contendo biofilme em reator batelada. O suporte utilizado foi o carvão ativado de casca de coco na granulometria de 8-12 mesh. As concentrações de triclosan avaliadas foram: $5,62 \pm 0,01$, $9,34 \pm 0,66$ e $14,37 \pm 0,88$ mg L⁻¹, com pH inicial na faixa de 6,7 – 7,07 e velocidade de agitação de 150 rpm. Os resultados demonstraram que a quantidade de biomassa aderida ao suporte foi de 8,29 mg g suporte⁻¹, chegando a 100% de remoção de triclosan em 100 min de tempo de contato para a concentração de $14,37 \pm 0,88$ mg L⁻¹ e 45 min para as demais concentrações estudadas. Com relação aos parâmetros cinéticos, obtidos através do modelo cinético de Michaelis-Menten, o valor da constante de meia saturação relativa ao triclosan (KA) indicou uma maior afinidade pelo efluente com maior concentração. A velocidade de degradação (avR_{ma}), foi maior para as menores concentrações. Os resultados indicam que o processo de biodegradação de triclosan em solução aquosa utilizando carvão ativado como suporte para biomassa é possível e pode ser aplicado para efluentes contendo este contaminante emergente.

Palavras-chave: Efluente; Contaminantes Emergentes; Biorreator; Cinética de Michalis-Menten.

Kinetic study of triclosan biodegradation in synthetic wastewater using activated carbon as support in batch reactor

Abstract

¹ Engenharia Ambiental e Sanitária - Universidade da Federal da Fronteira Sul, Brasil. E-mail: taaina_cristini@hotmail.com, ORCID: 0009-0006-3942-9383, <http://lattes.cnpq.br/4482491099716596>.

² Mestre em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil. E-mail: gabriel.tochetto@posgrad.ufsc.br, ORCID: 0000-0003-1656-505X, <http://lattes.cnpq.br/3179150076373024>

³ Engenharia Ambiental e Sanitária - Universidade da Federal da Fronteira Sul, Brasil. E-mail: josibampi@hotmail.com, ORCID: 0009-0001-9598-9522, <http://lattes.cnpq.br/5202339034951240>

⁴ Engenharia Ambiental e Sanitária - Universidade da Federal da Fronteira Sul, Brasil. E-mail: wilson.conradoluz@gmail.com, ORCID: 0000-0001-5100-4552, <http://lattes.cnpq.br/4251376028654328>

⁵ Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental - Universidade Federal da Fronteira Sul, Brasil. E-mail: clarissapin@gmail.com, ORCID: 0000-0001-8733-8204, <http://lattes.cnpq.br/3546851739740365>

⁶ Doutora em Engenharia Química, docente na Universidade da Federal da Fronteira Sul, Brasil. E-mail: adriana.dervanoski@uffs.edu.br, ORCID: 0000-0002-7928-0118, <http://lattes.cnpq.br/1177540181230691>

⁷ Doutora em Engenharia Química, docente na Universidade da Federal da Fronteira Sul, Brasil. E-mail: geandelise@uffs.edu.br, ORCID: 0000-0001-5110-6532, <http://lattes.cnpq.br/2163335872195762>



The presence of emerging contaminants such as triclosan in the aquatic environment, even in low concentrations, is a global concern. These contaminants are not removed by conventional treatment processes and there are reports in several parts of the world that these compounds are found in treated water/effluent. Therefore, in the present work evaluated, the removal of triclosan in aqueous solution was evaluated by applying a system containing biofilm in a batch reactor. The support used was coconut shell-activated carbon with a particle size of 8-12 mesh. The evaluated concentrations of triclosan were: 5.62 ± 0.01 , 9.34 ± 0.66 , and $14.37 \pm 0.88 \text{ mg L}^{-1}$, with initial pH in the range of 6.7 - 7.07 and agitation speed of 150 rpm. The results showed that the amount of biomass adhered to the support was $8.29 \text{ mg g support}^{-1}$, reaching 100% removal of triclosan in 100 min of contact time for the concentration of $14.37 \pm 0.88 \text{ mg L}^{-1}$ and 45 min for the other concentrations studied. Regarding the kinetic parameters obtained through the Michaelis-Menten kinetic model, the value of the half saturation constant relative to triclosan (K_A) indicated a higher affinity for the effluent at higher concentration. The degradation rate (avR_{ma}) was higher for the lower concentrations. The results indicate that the process of biodegradation of triclosan an aqueous solution using activated carbon as biomass support is feasible and can be applied for effluents containing this emerging contaminant.

Keywords: Effluent; Emerging contaminants; Bioreactor; Michalis-Menten Kinetics.

Recebido em: 05/03/2024

Aceito em: 08/04/2024

Publicado em: 08/04/2024



1 Introdução

O aumento da população principalmente nos centros urbanos e o acelerado desenvolvimento industrial, acarretou uma geração desenfreada e em grande escala de rejeitos sólidos, líquidos e gasosos, com uma grande diversidade de contaminantes (Khan et al., 2022; Dezotti, 2008). A contaminação dos recursos hídricos por rejeitos líquidos tem sido motivo de preocupação das mais diversas esferas da sociedade, sendo que, na maioria das vezes, estes recursos hídricos são tratados e dispostos para o abastecimento público sendo que substâncias tóxicas solúveis em baixas concentrações não são removidas (Santana, 2013).

Dentre as inúmeras formas de contaminação dos recursos hídricos, os micropoluentes ou microcontaminantes, vem recebendo destaque em cenário global, evidenciando principalmente os contaminantes emergentes (Aquino *et al.*, 2013; Sperling, 2005). Essas substâncias de ocorrência natural ou de origem sintética geralmente não estão incluídas em programas de monitoramento de rotina. Isto é, essas substâncias tóxicas, ainda não são legisladas no Brasil. Esses contaminantes são provenientes de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, de pesticidas e hormônios que possuem efeitos adversos ao sistema endócrino dos seres vivos (Leong *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2018; Rodriguez-Narvaez *et al.*, 2017).

A presença destes contaminantes, no meio aquático, dá-se por concentrações, na escala de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$. Dessa forma, acabam não sendo removidos por processos convencionais de tratamento de água e esgoto, acarretando desafios em termos de tecnologias de tratamento que atendam aspectos técnicos, econômicos e ambientais (Teodosiu *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2018; Pal *et al.*, 2014).

Entre os contaminantes emergentes está o triclosan (2,4,4'-tricloro-2'-hidroxi-difenil-éter), que devido à sua ação antimicrobiana tem sido utilizado cada vez mais em produtos de higiene e cuidados pessoais, como antissépticos bucais, sabonetes, pastas de dente, shampoos entre outros (Leong *et al.*, 2023; Leong *et al.*, 2021; Magro *et al.*, 2020). O triclosan é um composto não volátil, pouco solúvel em água (10 mg L^{-1}) e lipossolúvel. Ou seja, pode causar bioacúmulo em organismos e no meio ambiente (Balakrishnan e Mohan 2021; Zhao *et al.*, 2010). Anger et al. (2013) relatam que cerca de 96% desse composto, que são encontrados em produtos de higiene e cuidados pessoais são lançados diretamente na rede de esgoto após o seu uso. Sua presença tem sido relatada com frequência em efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e Estações de Tratamento de Água (ETAs) em escala global,



inclusive no Brasil (Pusceddu, 2010).

Os efeitos do triclosan no ambiente ainda são desconhecidos, porém, há relatos da presença deste contaminante com alterações comportamentais em diferentes organismos (Ruszczyk; Tochetto, 2021; Balakrishnan e Mohan 2021; Wang *et al.*, 2018). Tibustius e Scheffer (2014) evidenciaram uma preocupação crescente quanto à permanência deste contaminante no ambiente, devido à sua possibilidade de biotransformação em compostos mais tóxicos e persistentes. No Brasil ainda não existe legislação com limites mínimos para este contaminante em corpos d'água, sendo que pesquisas científicas que abordem esta temática é de grande relevância (Ruszczyk; Tochetto, 2021).

Estudos mostram que o triclosan é extensamente degradado sob condições aeróbicas. Dessa maneira, possui alto potencial para ser removido através de métodos biológicos (Leong *et al.*, 2023; Balakrishnan e Mohan 2021; Silva *et al.*, 2005). Esses processos encontram-se atualmente bastante desenvolvidos, permitindo um tratamento de uma larga variedade de efluentes industriais e domésticos (Mello *et al.*, 2019).

Um processo que vem sendo cada vez mais popular, devido às suas vantagens de alta concentração de biomassa, é a aplicação de biofilme (Wang *et al.*, 2018). Trata-se de um fenômeno natural no qual microrganismos se aderem a uma superfície sólida que está em contato com a água. Esses microrganismos têm a capacidade de degradar os compostos químicos presentes no efluente de destino.

Uma das principais características do processo de biodegradação utilizando biofilme suportado é a escolha do suporte. Vários tipos de materiais porosos têm sido empregados como suportes para imobilização da biomassa, dentre eles pode-se citar: areia, espuma de poliuretano, suportes poliméricos e carvão ativado (Bertin *et al.*, 2004; Voice *et al.*, 1992; Guerin, 2002). Fatores como densidade, rugosidade, porosidade, tamanho dos poros e forma da superfície também afetam a estrutura do biofilme e a velocidade de colonização microbiana no suporte (Xavier *et al.*, 2003). De acordo com Xavier *et al.* (2003), o suporte sólido utilizado para a produção do biofilme deve ser poroso, pois contribui para o aumento da adesão devido a uma maior área superficial disponível.

O estudo cinético da biodegradação é de elevada importância, visto que este processo analisa a evolução no tempo e possibilita realizar uma estimativa da persistência dos contaminantes no ambiente, de modo a avaliar o tempo necessário para que estes compostos sejam totalmente biodegradados. Com a finalidade de prever a velocidade de reação nos estudos cinéticos em diferentes sistemas, é necessário antever as equações cinéticas que



consideram as variáveis que afetam significativamente a velocidade de degradação (Larson, 1980, citado em Brandão, 2002). O modelo de Michaelis-Menten é muito utilizado em ensaios de biodegradação, pois representa esta velocidade de reação considerando um único substrato.

Desta maneira, este trabalho visa adaptar os microrganismos em um suporte de carvão de casca de coco utilizando um biorreator batelada agitado. O Objetivo foi determinar a cinética de degradação microbiológica da remoção do triclosan em solução aquosa. De posse das cinéticas de degradação é possível obter os parâmetros cinéticos através do modelo de Michaelis-Menten e então avaliar se a biodegradação do triclosan, utilizando biomassa suportada em carvão de casca de coco, é efetiva.

2 Material e métodos

Os Ensaio experimentais foram realizados no Laboratório de Efluentes e Resíduos – LAER na Universidade Federal Fronteira Sul, Campus Erechim - RS.

2.1 Caracterização

2.1.1 Caracterização físico-química do lodo

O inóculo utilizado para o crescimento/adesão do biofilme e adaptação foi obtido em uma Estação de Tratamento de Efluentes - (ETE) de uma indústria de papel e celulose situada no município de Paulo Bento/RS. Com o objetivo de conhecer as propriedades do lodo utilizado no processo, foram realizadas as seguintes caracterizações físico-químicas: determinação de pH, temperatura, Condutividade, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Sólidos Totais, Sólidos Suspensos Voláteis e Sólidos Dissolvidos (APHA, 2005).

2.2 Efluente sintético

O Efluente sintético foi preparado a partir do reagente triclosan (97%), conhecido comercialmente por Igarzan e produzido pela Êxodo Científica. O triclosan foi diluído em hidróxido de sódio ($\text{NaOH}_{(aq)}$), segundo metodologia de Lu *et al.* (2009), nas concentrações de $5,62 \pm 0,01$, $9,34 \pm 0,66$ e $14,37 \pm 0,88$ mg L⁻¹. Posteriormente o pH foi ajustado visando a neutralidade. Por mais que as concentrações iniciais desse contaminante sejam encontradas no final do processo em valores menores, na ordem de ng L⁻¹ a µg L⁻¹, concentrações maiores foram utilizadas no estudo cinético para melhor avaliar o potencial de biodegradação do contaminante pelos microrganismos. O triclosan é um composto orgânico, sintético e



lipofílico. Ou seja, apresenta grande afinidade química com gorduras. Além disso, é encontrado como um pó branco cristalino (Tiburtius; Scheffer, 2014; Ahn *et al.*, 2008).

2.3 Sistema de crescimento do biofilme

Para a imobilização e adaptação da biomassa, utilizou-se 40 g de carvão ativado de casca de coco (Carbono 119) na granulometria de 8-12 mesh, fornecido pela Indústria Química Carbomafra S/A de Curitiba - PR. O carvão ativado foi lavado e previamente seco em estufa a 105 °C, até que a massa permanecesse constante. O reator foi inoculado com 50 mL de lodo, proveniente da ETE de uma indústria de papel e celulose situada no município de Paulo Bento/RS. Com o objetivo de fornecer os nutrientes necessários para o crescimento dos microrganismos, foi adicionado 150 mL de meio mineral (Tabela 1). A fonte de carbono e os minerais foram baseados no trabalho de Mello *et al.* (2019), onde o período de adaptação para o desenvolvimento do biofilme foi de 4 meses.

Tabela 1. Composição do meio mineral para desenvolvimento dos microrganismos.

	Composto Químico	Concentração (mg L ⁻¹)
Macronutrientes	CaCl ₂	7,40
	MgSO ₄ .7H ₂ O	463,00
Micronutriente	ZnSO ₄ .7H ₂ O	10,00
	MnSO ₄ .H ₂ O	2,00
	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	19,70
Tampão	KH ₂ PO ₄	500,00
	K ₂ HPO ₄	500,00
Fonte de Nitrogênio	(NH ₄) ₂ SO ₄	500,00
Fonte de Oxigênio	H ₂ O ₂ (30%)	100 µL

O biorreator utilizado foi do tipo erlenmayer (250 mL), coberto com parafilm® e exposto a temperatura ambiente (23 ± 2 °C), a uma rotação de 150 rpm. Durante um período de 30 dias, houve trocas e reposição da solução de nutrientes dos biorreatores, onde eram retirados diariamente 100 mL da solução do biorreator com reposição de 99 mL da solução de meio mineral, 100 µL de peróxido de hidrogênio 30% e 1 mL de glicose concentrada como fonte de carbono.

Após essa fase, o triclosan foi sendo introduzido de forma gradativa ao biorreator, onde a cada 10 dias a glicose foi substituída pelo triclosan, em uma proporção de 10% de triclosan e 90% de glicose, e assim sucessivamente até a completa substituição da glicose pelo triclosan.



2.4 Metodologia Analítica

2.4.1 Análise de Triclosan

As concentrações de triclosan das amostras avaliadas foram realizadas via análise espectrofotométrica no comprimento de onda de 452 nm, segundo metodologia prescrita por LU *et al.*, (2009).

2.4.2 Determinação da Biomassa – Método de Lowry

A quantificação da biomassa foi realizada a partir da extração da proteína, por meio da biomassa aderida ao suporte e da biomassa em suspensão, as quais foram analisadas segundo o método de Lowry, de acordo com a metodologia proposta por Bergamasco (1996) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) conforme APHA (2005).

As leituras para a análise das proteínas foram realizadas em espectrofotômetro (Nova Instrumentos-1600 UV) em comprimento de onda de $\lambda = 750$ nm.

2.5 Procedimento Experimental

2.5.1 Cinética de degradação em batelada

Após a completa adaptação dos microrganismos ao triclosan, como única fonte de carbono, foram iniciadas as cinéticas de biodegradação. Para as cinéticas, foram adicionados ao biorreator, 40 g de carvão ativado contendo o biofilme com os filmes de microrganismos aderidos, 200 mL da solução mineral contendo triclosan, nas concentrações pré-estabelecidas e 100 μ L de peróxido de oxigênio 30%.

Os ensaios foram realizados nas concentrações de $5,62 \pm 0,01$, $9,34 \pm 0,66$ e $14,37 \pm 0,88$ mg L⁻¹, sob agitação de 150 rpm, a uma temperatura de 23 ± 2 °C. Em intervalos regulares de tempo, foram retiradas amostras das soluções de cada biorreator e analisadas por espectrofotometria. Durante as cinéticas de biodegradação, foram analisadas as concentrações de oxigênio dissolvido (OD) e o pH da solução. Todos os ensaios foram realizados em duplicata utilizando-se um limite de confiança de 95%.

2.6 Modelagem Cinética

A cinética das reações enzimáticas foi proposta por Michaelis-Menten, Eq. (1), que representa a velocidade para uma reação catalisada enzimaticamente e com um único substrato. É uma expressão da relação quantitativa entre a velocidade inicial, a velocidade inicial máxima e a concentração inicial de substrato, todas relacionadas através da constante de Michaelis-Menten (Mello *et al.*, 2019 e Ribeiro *et al.*, 2020).



$$-r = a_v R_{mA} \frac{[C_A]}{K_A + [C_A]} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde, r é a velocidade de remoção do substrato [$M L^{-3}T^{-1}$], R_{mA} é a velocidade máxima para remoção do substrato [$M L^{-3}T^{-1}$] e K_A é a constante de meia saturação de Michaelis-Menten [$M L^{-3}$].

Com o objetivo de determinar os parâmetros R_{mA} e K_A , foi aplicado ao modelo uma regressão linear o qual correlaciona o inverso da velocidade específica com o inverso da concentração do substrato, conhecido como gráfico de Lineweaver-Burk (Lineweaver; Burk, 1934), onde o coeficiente angular é igual a $K_A/a_v R_{mA}$ e o coeficiente linear é igual a $1/a_v R_{mA}$.

Através da linearização na Eq. (1), com a proposta de Hans Lineweaver e Dean Burk, obtém-se a equação de Lineweaver-Burk, descrita como a Eq. (2):

$$\frac{1}{-r} = \frac{K_A}{a_v R_{mA}} \frac{1}{[C_A]} + \frac{1}{a_v R_{mA}} \quad (\text{Eq. 2})$$

3. Resultados e discussões

3.1 Resultados experimentais

3.1.1 Caracterização físico-química

A Tabela 2 apresenta a caracterização físico-química do lodo. Os parâmetros foram determinados considerando as análises de pH, temperatura, Condutividade, DQO, Sólidos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis. A temperatura inicial obtida para o inóculo foi de 25 ± 1 °C.

Tabela 2. Caracterização físico-química do lodo obtido na ETE da indústria de papel e celulose.

Parâmetros	
pH	$6,9 \pm 0,1$
Temperatura °C	$23 \pm 0,1$
Condutividade ($\mu S \text{ cm}^{-1}$)	$1650,0 \pm 5,2$
DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	$308,4 \pm 40,65$
Sólidos Totais (mg L^{-1})	$784,0 \pm 39,0$
Sólidos suspensos Voláteis (mg L^{-1})	$424,0$

3.2 Cinéticas de biodegradação

Posteriormente ao período de adaptação dos microrganismos ao suporte, foram



realizadas as cinéticas de biodegradação. Ao longo dos ensaios foram realizadas as medidas de DQO, pH e oxigênio dissolvido, no qual mantiveram-se praticamente constante durante o período de realização dos ensaios cinéticos. Os valores de pH e OD variaram de 6,6 - 7,1 para o pH e 8,6 - 10,6 mg L⁻¹ para o OD.

A Figura 1 apresenta o gráfico da cinética de remoção do triclosan para as três concentrações avaliadas, utilizando-se carvão de casca de coco como suporte para os filmes de microrganismos.

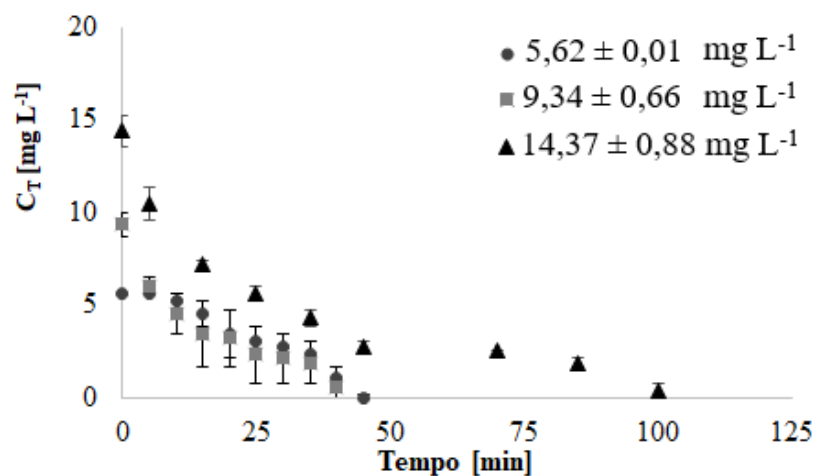


Figura 1. Cinética de biodegradação do triclosan para diferentes concentrações iniciais de $14,37 \pm 0,88$ mg L⁻¹, $9,34 \pm 0,66$ mg L⁻¹ e $5,62 \pm 0,01$ mg L⁻¹.

Analisando os resultados apresentados na Figura 1, observa-se que a quantidade de substrato consumido pela biomassa varia em função do tempo, sendo que, no início do processo há uma maior concentração do substrato que é consumida em uma velocidade relativamente maior. Isso ocorre porque nessa fase, o substrato está presente em quantidades ideais para a biomassa (Yang; Humphrey, 1975). Ainda é possível observar que a biomassa presente no biofilme suportado em carvão ativado promove a biodegradação de toda a quantidade de triclosan presente no biorreator. O tempo necessário para a remoção completa do contaminante variou de acordo com cada concentração utilizada. Para a maior concentração que foi de $14,37 \pm 0,88$ mg L⁻¹, o período de biodegradação foi de aproximadamente 1 h e 60 min; já para as concentrações menores, de $5,62 \pm 0,01$ e $9,34 \pm 0,66$ mg L⁻¹ este período foi de aproximadamente 45 min.

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam os resultados experimentais de DQO, pH e OD na cinética de biodegradação do triclosan.



Conforme apresentado na Figura 2, a DQO foi rapidamente removida no início da biodegradação, sendo que após um tempo houve o acréscimo considerável principalmente para a maior concentração estudada ($14,37 \pm 0,88 \text{ mg L}^{-1}$). Rocha *et al.* (2009) descreve que a DQO é a demanda total de O_2 , devido a substâncias não degradáveis somada à demanda de O_2 devido a substâncias biodegradáveis. Esse aumento na DQO pode estar relacionado à formação de compostos orgânicos não biodegradáveis.

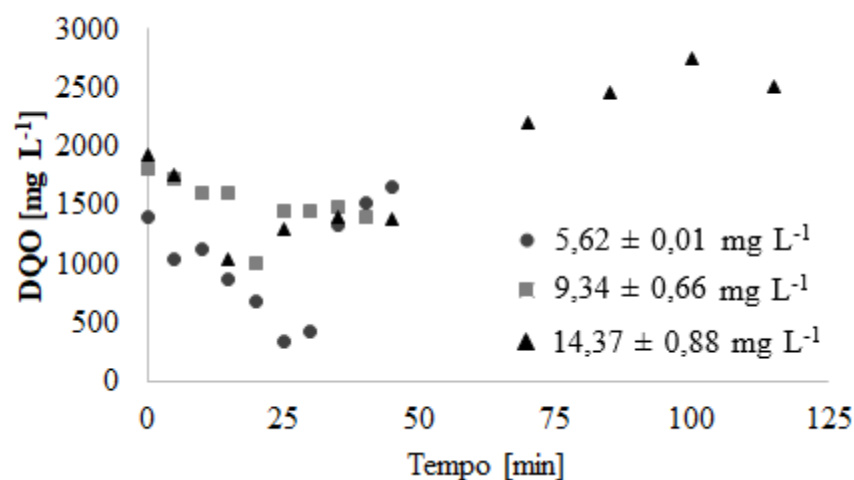


Figura 2. Valores das concentrações de DQO na biodegradação em batelada do triclosan, para diferentes concentrações iniciais

Em alguns estudos já realizados com este contaminante, o triclosan foi exposto à radiação solar (fotodegradação) na presença de cloro livre, gerando outros compostos fenólicos potencialmente carcinogênicos e compostos clorados ainda mais persistentes no ambiente (Olaniyan; Mkwetshana; Okoh, 2016; Magro *et al.*, 2020).

Tiburtius e Scheffer (2014) destacaram a grande preocupação deste contaminante em relação à permanência no ambiente e a possibilidade de biotransformação do triclosan em compostos mais tóxicos e de maior persistência, como os grupos das dioxinas e dos clorofenóis, já que a sua molécula é composta por 2,4,4'-triclora-2'-hidroxi-difenil-éter (Leong *et al.*, 2023).

A Figura 3 apresenta o comportamento do pH durante a realização da cinética de biodegradação do triclosan nas três concentrações estudadas utilizando carvão de casca de coco como suporte para os filmes de microrganismos.

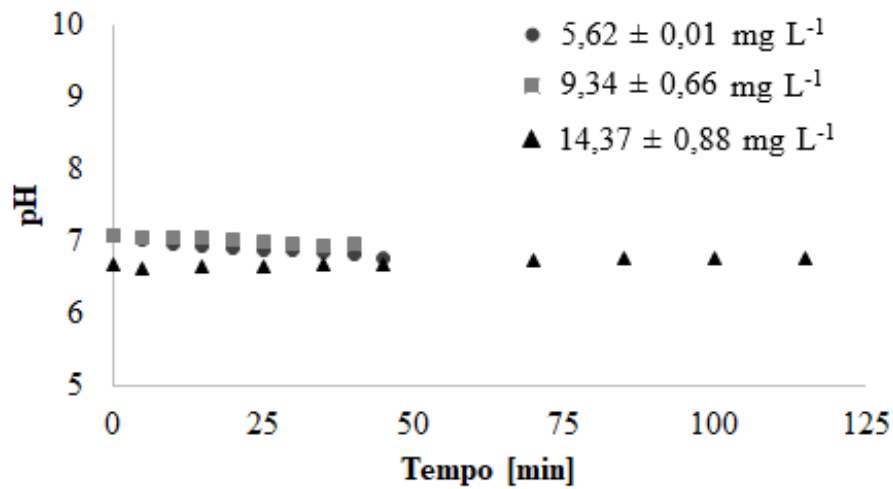


Figura 3. Valores de pH da solução na biodegradação em batelada do triclosan, para diferentes concentrações iniciais.

O pH inicial da solução variou entre 6,6 e 7,1, sendo que esse parâmetro se manteve praticamente constante em todo o período de realização das cinéticas, como pode ser observado na Figura 3. Segundo Pedrozo *et al.* (2002), o pH ideal para a biodegradação deve ser próximo da neutralidade neutro, dentro de uma faixa de 6-8. A Figura 4 apresenta o comportamento do OD durante a realização da cinética de biodegradação do triclosan.

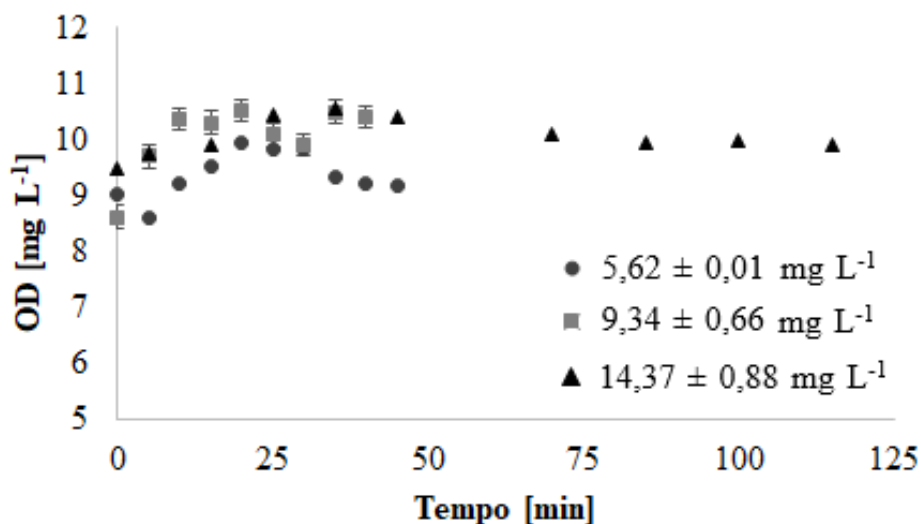


Figura 4. Valores das concentrações de OD na biodegradação em batelada do triclosan, para diferentes concentrações iniciais.



Através da Figura 4 é possível observar elevados valores de OD nos primeiros resultados temporais. Provavelmente, isso se deve à adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%) no início do ensaio cinético no biorreator. Normalmente, em águas naturais e ao nível do mar, a concentração de OD está em torno de 8 mg L^{-1} quando em temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo essencial para a sobrevivência de seres vivos (Derisio, 1992).

Após a solubilização completa do OD, houve a diminuição do mesmo nas três concentrações analisadas, provavelmente devido a uma parte de o oxigênio ser volatilizada para o ambiente externo em função da temperatura utilizada no experimento, e parte por ser consumida pelos microrganismos.

Wang et al. (2018) isolaram uma nova cepa capaz de degradar o triclosan, isolada do lodo ativado aclimatado e identificada como sendo *Dyella* sp. WW1. O efeito da concentração inicial de triclosan ($0,2$, 1 , 5 e 10 mg L^{-1}), temperatura (15 , 25 e 35°C), pH (5 , 7 e 9) e fonte adicional de carbono na degradação do triclosan foram investigados em meio mineral. Os resultados mostraram que *Dyella* sp. WW1 pode usar triclosan como única fonte de carbono e degradá-lo quando a concentração inicial de triclosan estava na faixa de $0,2$ – 10 mg L^{-1} . A condição ideal para *Dyella* sp. WW1 para degradar o triclosan foi de $15 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 7 . A eficiência de remoção de TOC foi superior a 90% . Na presença de glicose, *Dyella* sp. WW1 utilizou primeiramente glicose para sintetizar a biomassa e depois degradou o triclosan. Quando a concentração de triclosan diminuiu até certo ponto ($1,2 \text{ mg L}^{-1}$ neste estudo), *Dyella* sp. WW1 começou a usar glicose novamente. Os componentes das águas residuais não afetou significativamente a atividade de *Dyella* sp. WW1 para degradar o triclosan. Durante o processo de biodegradação, seis produtos metabólitos foram identificados. Com base nos metabólitos, duas vias de degradação foram propostas provisoriamente. Em resumo, os autores encontram que *Dyella* sp. WW1 poderia ser usada para degradar o triclosan nas águas residuais reais.

3.2.1 Análise da biomassa aderida

A quantificação da biomassa no biorreator se dá pela presença dos microrganismos. Sendo assim, quanto maior a quantidade de biomassa aderida ao suporte, maior será o consumo do substrato (Oliveira *et al.*, 2008). A Tabela 3 apresenta a quantidade de biomassa no suporte e em suspensão, obtida por meio da análise de proteínas, sendo a análise realizada em triplicata de amostra, esta foi comparada ao trabalho desenvolvido por Ribeiro *et al.* (2020).



Tabela 3. Resultados obtidos das quantidades de proteína no biorreator.

Parâmetro/Amostras	Resultados Triclosan	Ribeiro <i>et al.</i> (2020)
Massa da Partícula Seca ^a (g)	1	0,51
Concentração Proteína aderida ao suporte (mg L ⁻¹)	1658,82	354,6
Proteína (mg gsuporte ⁻¹)	8,29	3,5
Proteína em suspensão (mg L ⁻¹)	206,88	73,5

^a Massa da partícula seca (carvão mais biofilme) em gramas.

Através da Tabela 3 foi possível observar que a quantidade de biomassa em suspensão presente no biorreator foi menor, quando comparado à concentração de proteína aderida ao suporte, que foi de 1658,82 mg L⁻¹. Ribeiro *et al.* (2020) desenvolveu um estudo que analisou a biodegradação de fenol com biofilme suportado em carvão ativado. Os testes foram realizados em agitação orbital (*shaker*) a 150 rpm, com temperatura controlada de 25 ± 1 °C e concentrações de 50, 100 e 150 mg L⁻¹. Devido à utilização de maiores concentrações, o período de biodegradação também foi maior. Os valores obtidos foram de 3,5 mg gsuporte⁻¹ e de 73,5 mg L⁻¹ de proteína em suspensão e a remoção de aproximadamente 100% em 300 min de biodegradação. Quando comparado aos resultados obtidos neste trabalho, nota-se que a quantidade de biomassa aderida ao suporte na biodegradação de triclosan foi maior, fazendo com que o processo de biodegradação seja mais satisfatório.

3.3 Desempenho dos parâmetros cinéticos

Os valores dos parâmetros cinéticos foram obtidos através da linearização do modelo de Michaelis-Menten aos resultados experimentais. Na Tabela 4 são apresentadas as velocidades de degradação e as constantes de meia saturação para as três concentrações de triclosan estudadas (5,62 ± 0,01, 9,34 ± 0,66 e 14,37 ± 0,88 mg L⁻¹), utilizando carvão de casca de coco como suporte para a biomassa.

Através da Tabela 4, é possível verificar que o maior valor do coeficiente de correlação encontrado foi para a concentração de 5,62 ± 0,01 mg L⁻¹ [R² = 0,85 (5,62 ± 0,01 mg L⁻¹), R² = 0,74 (9,34 ± 0,66 mg L⁻¹) e R² = 0,83 (14,37 ± 0,88 mg L⁻¹)].

Analisando a Tabela 4, avalia-se que o modelo consegue explicar satisfatoriamente os resultados obtidos nas cinéticas de biodegradação do triclosan.



Tabela 4. Valores da velocidade de degradação e constante de meia saturação experimentais para as concentrações de $14,37 \pm 0,88 \text{ mg L}^{-1}$, $9,34 \pm 0,66 \text{ mg L}^{-1}$ e $5,62 \pm 0,01 \text{ mg L}^{-1}$.

Parâmetro	Concentração (mg L^{-1})		
	$5,62 \pm 0,01$	$9,34 \pm 0,66$	$14,37 \pm 0,88$
Velocidade de degradação ($a_v R_{ma}$) ($\text{mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	0,53	-0,09	-0,32
Constante de meia saturação (K_A) (mg L^{-1})	12,96	5,60	-13,91

Ajustando-se os dados obtidos experimentalmente para o triclosan ao modelo de Michaelis-Menten, obtém-se as seguintes equações para a taxa de consumo do substrato:

$$r = \frac{0,532 [C_A]}{12,960 + [C_A]} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$r = \frac{-0,095 [C_A]}{5,604 + [C_A]} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$r = \frac{-0,321 [C_A]}{-13,910 + [C_A]} \quad (\text{Eq. 5})$$

Neste trabalho, o valor de K_A foi maior para as menores concentrações estudadas. Reardon *et al.* (2000) descreveram que quanto menor o valor de K_A maior é a afinidade da biomassa pelo substrato. Portanto, a biomassa apresentou maior afinidade de biodegradação para as maiores concentrações de triclosan.

No que se refere à variável $a_v R_{ma}$, que expressa a velocidade com que o substrato está sendo consumido, quanto maior o seu valor, mais rápido será o seu consumo. Ou seja, para o composto em estudo, a velocidade de consumo foi maior para as menores concentrações estudadas.

Mohammed e Allayla (1997) utilizaram o método da biodegradação em reator biológico de leito fixo utilizando areia como suporte, no qual os microrganismos foram adaptados para biodegradar os compostos benzeno, tolueno e xileno. Os autores obtiveram para estes compostos os seguintes valores para a velocidade de degradação ($a_v R_{ma}$): $1,21 \times 10^{-4}$; $1,07 \times 10^{-4}$ e $0,98 \times 10^{-4} \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente. A constante de meia saturação (K_A) foi de 30 mg L^{-1} para todos os compostos.



Minatti *et al.* (2008) realizaram um estudo sobre a biodegradação dos compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos em um biorreator em batelada agitado, utilizando carvão ativado como suporte para a biomassa, sendo que a concentração de estudo foi de 80 mg L⁻¹. A velocidade máxima de degradação (a_vR_{ma}) foi de 0,766 mg L⁻¹ s⁻¹ para o tolueno, 0,6768 mg L⁻¹ s⁻¹ para o benzeno e de 0,614 mg L⁻¹ s⁻¹ para o o-xileno, já as constantes de meia saturação (K_A) foram de 25,530 para o tolueno, 29,723 mg L⁻¹ para o benzeno e de 33,450 para o o-Xileno.

Shim e Yang (1999) realizaram o estudo da biodegradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno por uma co-cultura de *Pseudomonas putida* e *Pseudomonas fluorescens* imobilizados em um biorreator de leito fibroso. Os autores encontraram valores para velocidade de degradação (a_vR_{ma}) de 0,025; 0,0208 e 0,0080 mg L⁻¹ s⁻¹ e os valores da constante de meia saturação (K_A) de 600, 462 e 80 mg L⁻¹, para o benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente.

Em comparação com os valores encontrados na literatura, a constante a_vR_{ma} obtida neste estudo aproximou-se muito com a velocidade de degradação analisada por outros autores, mesmo os contaminantes sendo diferentes do utilizado nesta pesquisa. Sabendo que quanto maior a constante de meia saturação, maior é a afinidade pelo nutriente. O triclosan, em comparação com outros estudos realizados, apresentou resultados satisfatórios de remoção da fase fluida pelo processo de biodegradação. Sendo assim, um efluente que contenha o triclosan poderia ser recomendado para tratamento com tal tecnologia.

4. Considerações Finais

Neste trabalho foi avaliada a biodegradação de triclosan utilizando carvão ativado de casca de coco para suporte da formação do biofilme. A extração da proteína aderida ao suporte e da biomassa teve como resultado uma concentração respectiva de 8,29 mg g_{suporte}⁻¹ e 2.788,57 mg L⁻¹, sendo necessária para biodegradar todo o composto em estudo, sendo que para a concentração de 14,37 ± 0,88 mg L⁻¹ o tempo útil de biodegradação foi de 100 min., já para as concentrações de 5,62 ± 0,01 e 9,34 ± 0,66 o período foi de aproximadamente 45 min.

Devido ao aumento considerável da DQO durante os testes cinéticos, há possibilidade de ter ocorrido a formação de matéria não biodegradável. Desse modo, para trabalhos futuros, indica-se análise da formação de compostos intermediários no final do processo de biodegradação, de modo a identificar a formação de compostos mais tóxicos que o próprio



triclosan, além de testes toxicológicos no efluente tratado; e uma caracterização mais aprofundada do suporte antes e depois da formação do biofilme.

Com relação aos parâmetros cinéticos, o valor de K_A foi maior para as menores concentrações estudadas, indicando maior afinidade pelo efluente de maior concentração do contaminante. No que tange à variável $avRmA$, o valor obtido foi maior para a menor concentração do contaminante, indicando que o consumo de substrato foi mais rápido nas menores concentrações.

De forma geral, com os resultados obtidos das análises experimentais, pode-se concluir que nestas condições, o uso de biofilmes suportados em carvão ativado para remoção de contaminantes como o triclosan na faixa de concentração avaliada, foi eficiente em sistema em batelada de agitação mecânica e pode ser aplicado para degradar o triclosan presente em águas residuárias reais.

5 Agradecimentos

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul – FAPERGS pela concessão de bolsa. A Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS.

Referências Bibliográficas

American Public Health Association, American Water Works Association Water Environment Federation. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th ed., Washington: APHA/AWWA/ WEF, 2005.

KHAN, A. H., LÓPEZ-MALDONADO, E. A., KHAN, N. A., VILLARREAL-GÓMEZ, L. J., MUNSHI, F. M., ALSABHAN, A. H., PERVEEN, K. Current solid waste management strategies and energy recovery in developing countries - State of art review. **Chemosphere**. Part 3, p. 133088, 2022. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133088.

AHN, K. C. ZHAO, B. CHEN, J. CHEREDNICHENKO, G. SANMARTI, E. DENISON, M. S. LASLEY, B. PESSAH, I. N. KULTZ, D. CHANG, D. P. Y. GEE, S. J. HAMMOCK, B. D. In Vitro Biologic Activities of the Antimicrobials Triclocarban, Its Analogs, and Triclosan in Bioassay Screens: Receptor-Based Bioassay Screens. **Environmental Health Perspectives**. Davis, Califórnia, v. 119, n.9, p. 1203-1210. 2008. <https://doi.org/10.1289/ehp.11200>

ANGER, C. T., SUEPER C., BLUMENTRITT D. J., MCNEILL K., ENGSTROM D. R.; ARNOLD W. A. Quantification of triclosan, chlorinated triclosan derivatives, and their dioxin photoproducts in lacustrine sediment cores. **Environ Sci Technol**. 2013. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es3045289#>



AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 3, p. 187-204, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522013000300002>.

BALAKRISHNAN, P., MOHAN, S. Treatment of triclosan through enhanced microbial biodegradation. **Journal of Hazardous Materials**. v. 420, p. 126430, 2021. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.126430.

BERGAMASCO, R. **O uso de partículas poliméricas para adesão microbiana em tratamento biológico de resíduos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1996.

BERTIN, L., COLAO, M. C., RUZZI, M., FAVA, F. Performance and microbial features of a granular activated carbon packed bed biofilm reactor capable of an efficient anaerobic digestion of olive mill wastewaters. **FEMS Microbiology Ecology**. v.48, n.3, p.413-423, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.femsec.2004.03.009>

BRANDÃO, H. L. **Transferência de massa no processo de biodegradação de efluentes líquidos em reatores com biofilme**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

DERISIO, J.C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. Cetesb. 210 p. São Paulo, 1992.

DEZOTTI, M.; BASSIN, J.P.; BILA, D.M.; AZEVEDO E.B.; VALENTIM, A.C.S. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. v. 5. Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, E-Papers, 2008.

GUERIN, T.F. A pilot study for the selection of a bioreactor for remediation of groundwater from a coal tar contaminated site. **Journal of Hazardous Materials**. v.89, n.2, p.241-252, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00313-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00313-2)

LINEWEAVER, H.; BURK, D. The determination of Enzyme Dissociation Constant. **Journal of the American Chemical Society**. v. 56, p. 658, 1934. <https://doi.org/10.1021/ja01318a036>

LEONG, Y. L., KRIVAK, D., KIEL, M., LASKI, E., GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, A., DOBSLAW, D. Triclosan biodegradation performance of adapted mixed cultures in batch and continuous operating systems at high-concentration levels. **Cleaner Engineering and Technology**. v. 5, p. 100266, 2021. doi:10.1016/j.clet.2021.100266.



LEONG, Y. L., KIEL, M., GONZÁLEZ-SÁNCHEZ, A., ENGESSER, K-H., DOBSLAW, D. Enhanced triclosan biodegradation by a biphasic bioreactor. **Chemical Engineering Journal Advances**. v. 13, p. 100429, 2023. doi:[10.1016/j.ceja.2022.100429](https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100429).

LU, H.; MA, H.; TAO, G. Spectrophotometric determination of triclosan in personal care products. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 73, n. 5, p. 854-857, set. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2009.04.007>.

MAGRO, C.; MATEUS, E. P.; PAZ-GARCIA, J. M. Emerging organic contaminants in wastewater: Understanding electrochemical reactors for triclosan and its by-products degradation. **Chemosphere**, v. 247, p. 125758, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125758>

MELLO, J. M. M.; BRANDÃO, H. L.; VALÉRIO, A.; SOUZA, A. A. U. Biodegradation of BTEX compounds from petrochemical wastewater: kinetic and toxicity. **Journal of Water Process Engineering**, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100914>

MINATTI, G.; MELLO, J. M. M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U. **Biodegradação de compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos) presentes nas indústrias de efluentes petroquímicos**. Rio Oil and Gas 2008 and conference. Rio de Janeiro, 2008.

OLIVEIRA, D. V. M.; JUNIOR, V. J; JORDÃO, E. P. Comportamento e desempenho do processo reator biológico com leito móvel (mbbr) para a remoção da matéria orgânica e compostos nitrogenados. **AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica**. Vol. 4, No. 1. 2011. <https://www.journals.unam.mx/index.php/aidis/article/view/26008>

MOHAMMED, N.; ALLAYLA, R. I. Modeling Transport and Biodegradation of BTX Compounds in Saturated Sandy Soil. **Journal of Hazardous Materials. Saudi Arabia: Elsevier**, v.54, n.3, p.155-174, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(96\)01875-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(96)01875-4)

OLANIYAN, L. W. B.; MKWETSHANA, N.; OKOH, A. I. Triclosan in water, implications for human and environmental health. **Springerplus**, v. 5, n. 1, p. 1639, 2016. Doi: [10.1186/s40064-016-3287-x](https://doi.org/10.1186/s40064-016-3287-x)

PAL, A.; HE, Y.; JEKEL, M.; REINHARD, M.; GIN, K. Y. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. **Environment International**, v. 71, p. 46-62, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.05.025>.



PEDROZO, M. F. M.; BARBOSA, E. M.; CORSEUIL, H. X.; SCHNEIDER, M. R.; LINHARES, M. M. **Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo**. Centro de Recursos Ambientais, Governo da Bahia, Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia. 229p. Salvador, 2002.

PUSCEDDU, F. H. **Avaliação ecotoxicológica do fármaco Triclosan para invertebrados de água doce com ênfase em ensaios com sedimento marcado ("spiked sediment")**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2010.

REARDON, K. F.; MOSTELLER, D. C.; ROGERS, J. D. B. Biodegradation kinetics of benzene, toluene and phenol as single and mixed substrates for *Pseudomonas putida* F1. **Biotechnology and bioengineering**, v. 69, p. 385-400, 2000. Doi: [10.1002/1097-0290\(20000820\)69:4<385::aid-bit5>3.0.co;2-q](https://doi.org/10.1002/1097-0290(20000820)69:4<385::aid-bit5>3.0.co;2-q)

RIBEIRO, H. B.; BAMPI, J.; SILVA, T.; DERVANOSKI, A.; MILANESI, P. M.; FUZINATTO, C. F.; MELLO, J. M. M. de; LUZ, C. da; VARGAS, G. D. L. P. Study of phenol biodegradation in different agitation systems and fixed bed column: experimental, mathematical modeling, and numerical simulation. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.L.], v. 27, n. 36, p. 45250-45269, 12 ago. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-10380-4>.

ROCHA, J. C., ROSA, A.H.; CARDOSO, A. A. **Introdução a química ambiental**. 2ª Ed. Porto Alegre, 2009.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O.M., PERALTA-HERNANDEZ, J.M., GOONETILLEKE, A., BANDALA, E.R. Treatment technologies for emerging contaminants in water: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361-380, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>.

RUSZCYK, L. C.; TOCHETTO, G. A. **Triclosan: ocorrência, riscos e técnicas de remoção**. **Engenharia Química: Inovação e tradição em tempos de pandemia**, Recife, v. 1, n. 1, p. 376-388, 2021.

SANTANA, J. S. **Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal**. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

SILVA, A. S.; GARCIA, R. S.; HERNANDES, J. L.; LOSADA, P. P. Determination of triclosan in foodstuffs. **Journal of Separation Science**, v. 28, p. 65-72, 2005. Doi: [10.1002/jssc.200401845](https://doi.org/10.1002/jssc.200401845)



SHIM, H.; YANG, S. Biodegradation of benzene, toluene, ethylbenzene, and *o*-xylene by a coculture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens* immobilized in a fibrous-bed bioreactor. **Journal Of Biotechnology**, v. 67, n. 2-3, p. 99-112, 1999. [http://dx.doi.org/10.1016/s0168-1656\(98\)00166-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0168-1656(98)00166-7).

SPERLING, Marcos Von. **Introdução à qualidade das águas a ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

TEODOSIU, C.; GILCA, A.; BARJOVEANU, G.; FIORE, S. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: a review on processes and environmental performances assessment. **Journal Of Cleaner Production**, v. 197, p. 1210-1221, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>

TIBURTIUS, E. R. L.; SCHEFFER, E. W. O. Triclosan: Destino no Meio Ambiente e Perspectivas no Tratamento de Águas de Abastecimento Público. **Revista Virtual Química**, 2014, 6 (5), 1144-1159. Ago, 2014. Doi:10.5935/1984-6835.20140075

VOICE, T.C., PAK, D., ZHAO, X., SHI, J., HICHEY, R. F., Biological activated carbon in fluidized bed reactors for the treatment of groundwater contaminated with volatile aromatic hydrocarbons. **Water Research**. v.26, n.10, p.1389-1401, 1992. [http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90132-N](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(92)90132-N).

XAVIER, J. B.; PICIOREANU, C.; ALMEIDA, J. S.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes. **Boletim de Biotecnologia**. n. 76, p. 2-13, 2003. <https://docs.ufpr.br/~microgeral/arquivos/pdf/pdf/biofilmes.pdf>

YANG, R. D.; HUMPHREY, A. E. Dynamic and steady state studies of phenol biodegradation in pure and mixed cultures. **Biotechnology and Bioengineering**, v.17, Issue 8 p. 1211-1235, 1975. Doi: [10.1002/bit.260170809](https://doi.org/10.1002/bit.260170809)

ZHAO, J-L., YING, G-G., LIU, Y-S., CHEN, F., YANG, J-F., WANG, L. Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the Pearl River system, South China: From source to the receiving environment. **Journal of Hazardous Materials**. p. 215-222, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.082>

WANG, S., YIN, Y., WANG, J. Microbial degradation of triclosan by a novel strain of *Dyella* sp. **Applied Microbiology and Biotechnology**, V. 1, 2018. doi:10.1007/s00253-018-8740-z