

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

DANILO HENRIQUE DA SILVA SANTOS

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NA
REGENERAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO SATURADO COM POLUENTE
ORGÂNICO**

MACEIÓ

2021

DANILO HENRIQUE DA SILVA SANTOS

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NA
REGENERAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO SATURADO COM POLUENTE
ORGÂNICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Materiais da Universidade Federal de Alagoas
como requisito para obtenção do título de Doutor
em Materiais.

Orientadores:
Lucas Meili
Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta

MACEIÓ

2021

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

S237a Santos, Danilo Henrique da Silva.

Avaliação da eficiência dos processos oxidativos avançados na regeneração de carvão ativado saturado com poluente orgânico / Danilo Henrique da Silva Santos. – 2021.

162 f. : il. color.

Orientadores: Lucas Meili, Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Tese (Doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2021.

Inclui bibliografias.

1. Adsorção. 2. Tratamento de efluentes. 3. Carvão ativado. 4. Processos oxidativos avançados. 5. Regeneração eletroquímica. I. Título.

CDU: 544.6: 544.723.21

Danilo Henrique da Silva Santos

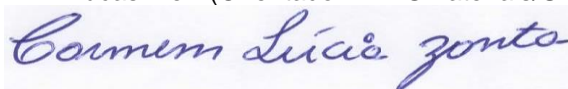
**Avaliação da Eficiência dos Processos Oxidativos Avançados
na Regeneração de Carvão Ativado Saturado com Poluente
Orgânico**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 24 de Março de 2021.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Lucas Meili (Orientador - PPGMateriais/UFAL)



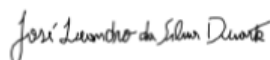
Profª. Drª. Carmem Lucia de Paiva e Silva (Coorientadora – CTEC/UFAL)



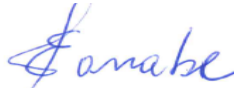
Profª. Drª. Camila Braga Dornelas (PPGMateriais/CTEC/UFAL)



Profª. Drª. Cintya D'Angeles do Espirito Santo Barbosa (PPGQB/IQB/UFAL)



Prof. Dr. José Leandro da Silva Duarte (PPGEQ/CTEC/UFAL)



Prof. Dr. Eduardo Hiromitsu Tanabe (PPGEQ/DEQ/UFMS)

AGRADECIMENTOS

Dedico este espaço àqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho.

Presto meus primeiros agradecimentos a Deus, pai de infinita bondade, que me deu sabedoria e disposição para a realização de mais um objetivo em minha vida.

Aos meus familiares, em especial à minha mãe Vera, meu pai Degivaldo, minha irmã Danúbia e meu sobrinho Cauã, pela força e incentivo.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Lucas Meili e Prof. Dr^a. Carmem Zanta, pelo apoio, atenção, paciência, incentivo, acompanhamento, ensinamentos, boa vontade e amizade. Sou grato pela confiança depositada e pela oportunidade de realizar este trabalho. Obrigado pelo exemplo de liderança e de compromisso com a pesquisa.

Aos Professores Dr. Josealdo Tonholo, Dr. Leandro Duarte, Dr. Leonardo Oliveira e Dr^a. Cenira Carvalho pela amizade, contribuições e apoio científico que enriqueceram significativamente a qualidade deste trabalho.

Ao amigo Aldy pela ajuda fundamental na realização dos experimentos.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEAp) do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL, em especial Marcela, Mariana, João, Jeilma, Lavínia, Alice, Jéssica, Karoline, Thamires, Ívis e Jenivaldo pelas conversas agradáveis e contribuições importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos sempre amigos: Lícia, Cecília, Thayslanne, Luana, Helena e Isaac pelo companheirismo e amizade durante toda essa etapa da minha vida. Vocês são especiais!

Aos companheiros de curso: Geórgia, Anamália e Juliana pela parceria e amizade.

À CAPES pelo suporte financeiro que possibilitou a realização deste trabalho.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor,
mas lutei para que o melhor fosse feito”.

(Marthin Luther King)

RESUMO

O processo de adsorção apresenta-se como uma alternativa viável no tratamento de efluentes devido a sua alta eficiência e fácil operação. Dentre os diversos materiais adsorventes existentes, o Carvão Ativado (CA) tem sido citado como a ferramenta de separação mais prevalente, pois apresenta alta área superficial específica e grupos funcionais em sua superfície que favorecem o processo de adsorção. A viabilidade da utilização do CA como adsorvente em tratamentos de efluentes esbarra na dificuldade de regeneração e/ou reutilização de tais materiais, uma vez que, quando saturado, podem tornar-se um poluente em potencial. Frente a esse problema e pensando no avanço das pesquisas relacionadas ao uso de forma eficiente do CA, o presente estudo tem como objetivo avaliar a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) na regeneração da capacidade adsorptiva do CA saturado. Para isso, um CA obtido comercialmente foi utilizado em ensaios de adsorção de azul de metileno (AM) como poluente modelo. Posteriormente, o material saturado, foi submetido aos processos de Fotólise, Peroxidação, Fenton e Eletroquímico em ensaios de regeneração. A eficiência dos processos foi avaliada pela recuperação da capacidade adsorptiva do CA, pela quantidade de AM adsorvido nos sucessivos ciclos de adsorção/regeneração e pelas propriedades físicas e químicas do material obtidas através de análises de BET, FTIR, MEV-EDS, pH_(PCZ) e DRX. Os resultados obtidos mostraram que, após o tratamento por Fotólise, o CA recuperou 30% da sua capacidade de adsorção, o tratamento com H₂O₂ alcançou um máximo de 40% de regeneração, enquanto que o tratamento com Fenton mostrou-se bastante eficiente, alcançando 71% de regeneração, mantida por 7 ciclos sucessivos de adsorção/regeneração. Os ensaios eletroquímicos apresentaram a maior eficiência de regeneração, alcançando 79% e 84% quando o CA foi submetido a correntes anódicas e catódicas, respectivamente. As análises de caracterização para os ensaios eletroquímicos mostraram que houve uma redução significativa na área superficial específica do CA para a regeneração anódica. Enquanto que, quando a regeneração catódica foi utilizada houve pouca variação nas propriedades superficiais do CA, mesmo após 8 ciclos de regeneração, o que pode explicar a boa estabilidade observada nesses ensaios.

Palavras-chave: Adsorção, Carvão Ativado, Regeneração Eletroquímica, POAs.

ABSTRACT

The adsorption process is a viable alternative in effluent treatment due to its high efficiency and easy operation. Among the various existing adsorbent materials, Activated Carbon (CA) has been cited as the most prevalent separation tool, because it has a high specific surface area and functional groups on its surface that favor the adsorption process. The feasibility of using Activated Carbon (AC) as an adsorbent in wastewater treatments, comes up against the difficulty of regenerating and/or reusing such materials, since, when saturated, it can become a potential pollutant. Faced with this problem, the present study aims to evaluate the efficiency of Advanced Oxidative Processes (AOPs) in restoring saturated AC adsorption performance. For this, an AC commercially obtained was evaluated for its ability to remove methylene blue (MB) dye in adsorption tests. Subsequently, the saturated material was subjected to the processes of photolysis, peroxidation, Fenton and electrochemistry in regeneration tests. The efficiency of the processes was evaluated by the recovery of the adsorption capacity and the physical-chemical properties obtained through BET, FTIR, SEM-EDS, pH (pZC) analysis. The results obtained showed that after the treatment by photolysis, the AC recovered 30% of its adsorption capacity, the treatment with H₂O₂ reached a maximum of 40% regeneration, and the Fenton treatment with, reached 71% regeneration, maintained for 7 successive adsorption/regeneration cycles. The Electrochemical regeneration proved to be the most efficient process for CA recovery, reaching 79% and 84% when the AC was subjected to anodic and cathodic currents, respectively. Characterization analysis for electrochemical assays showed a reduction in the CA specific surface area for anodic regeneration. Whereas, the tests which the cathodic regeneration was used, little variation in CA properties was observed, even after 8 regeneration cycles, which can explain the good stability observed in the assays.

Keywords: Adsorption, Activated Carbon, Electrochemical Regeneration, AOPs.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1-Tipos de isotermas de adsorção.....	25
Figura 2-2 -Classificação dos POAs.....	32
Figura 4-1 - Evolução do número de publicações de acordo com as bases de dados Scopus e Derwent nos últimos dez anos.	58
Figura 4-2 -Áreas do conhecimento que apresentaram maior publicação de artigos científicos e registros de patentes nas bases de dados a) Scopus e b) Derwent.	59
Figura 4-3-Relação dos países com maior número de artigos publicados na base de dados Scopus que aplicaram o carvão ativado como substrato adsorvente ou meio filtrante de contaminantes de efluentes domésticos e industriais.	60
Figura 4-4 - Número de publicações de acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) para aplicabilidade do carvão ativado como substrato adsorvente ou meio filtrante de contaminantes de efluentes domésticos e industriais.	62
Figura 4-5- Relação das publicações de documentos em função de tempo para as bases Scielo, INPI e LATIPAT.	63
Figura 4-6 - Relação das publicações de documentos em função de tempo para as bases Scopus e Derwent.	64
Figura 5-1 -Estrutura do corante azul de metileno.	75
Figura 5-2 -Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ à 77 K para o CA.	79
Figura 5-3-Distribuição de tamanhos de poros do CA.	80
Figura 5-4 - Microscopia eletrônica de varredura com os aumentos de 40x (A), 120x (B), e 180x (C) do Carvão Ativado bruto.	81
Figura 5-5- Difratoograma de raio X do CA.	82
Figura 5-6- Espectro de FT-IR do CA.	83
Figura 5-7- Curva de pH (pcz) do CA.	84
Figura 5-8 - Efeito do pH na adsorção do AM em CA comercial (C ₀ = 100 mg L ⁻¹ , m _{CA} = 0,2g, t = 24 h, V = 100 mL, T = 30°C).	85
Figura 5-9 - Dados experimentais de adsorção do AM em CA ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.	86
Figura 5-10-Isotermas de adsorção do AM em CA ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.	88
Figura 6-1- Fotólise do AM em diferentes concentrações (5-100 mg/L).	102

Figura 6-2- Porcentagem de regeneração do CA em função do tempo de exposição à radiação UV.	103
Figura 6-3 Ciclos de regeneração do CA por Fotólise.	105
Figura 6-4- Porcentagem de regeneração do CA em função da concentração de H ₂ O ₂	106
Figura 6-5- Degradação do AM (100 mg/L) em diferentes concentrações de H ₂ O ₂ durante 120 min de reação.....	107
Figura 6-6- (a) Avaliação da estabilidade e da (b) capacidade catalítica do CA saturado em função do tempo de reação. [H ₂ O ₂] = 50 mmol/L, temperatura ambiente e pH livre.	108
Figura 6-7- (a) Porcentagem de regeneração em função do tempo; (b) H ₂ O ₂ convertido; e (c) DQO em função do tempo de reação.....	110
Figura 6-8 - Relação entre os ciclos de adsorção-oxidação e a eficiência de regeneração do carvão ativado por oxidação com peróxido.....	111
Figura 6-9- Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na regeneração do CA por Fenton. [Fe ²⁺] = 0,5 mmol / L, temperatura ambiente, pH = 3.	112
Figura 6-10 Efeito da dosagem de ferro na regeneração do CA. [H ₂ O ₂] = 500 mmol / L, temperatura ambiente, pH 3.....	113
Figura 6-11- Porcentagem de regeneração do CA em função do tempo com [H ₂ O ₂] = 500 mmol / L, temperatura ambiente, pH = 3.	115
Figura 6-12- Relação de ciclos de adsorção-oxidação e eficiências de regeneração do CA..	116
Figura 6-13- (a) Espectro de infravermelho e (b) difractogramas de raios X para amostra de CA (1) bruto (2) Saturado com AM e após tratamento com (3) Fotólise (4) oxidação com peróxido e (5) Fenton.	117
Figura 6-14- Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra CA antes (a); e após o processo de oxidação por Fenton (b) com aumento de 100 (1) e 500 (2) e 2500 vezes (3)...	120
Figura 7-1- Diagrama do reator eletroquímico.....	134
Figura 7-2- Voltamograma cíclico de: TFC (—), TFC + CA (—), CA verificação (—) em 0.1 mol L ⁻¹ de: (a) H ₂ SO ₄ (b) Na ₂ SO ₄ (c) NaOH e (d) NaCl, v = 200 mV s ⁻¹ ...	136
Figura 7-3 - Influência da composição eletrolítica na regeneração do CA na ausência de corrente elétrica (i=0).	138
Figura 7-4 -Eficiência de regeneração do CA em função corrente (0,05 A e 0,1 A) e do eletrólito durante e durante 2 horas de reação eletroquímica.	140
Figura 7-5- Degradação do [AM]=50mg/L com anodos de TFC.....	142
Figura 7-6 –Variação da eficiência de regeneração do CA em função do tempo de reação, aplicando uma corrente de 0,1 e Na ₂ SO ₄ como eletrólito.	144

Figura 7-7- Eficiência de regeneração catódica do CA em função corrente (0,05 A e 0,1 A) e do eletrólito durante e durante 2 horas de reação eletroquímica.	145
Figura 7-8 -DQO da água de regeneração.	147
Figura 7-9 - Variação da eficiência de regeneração do CA em função do tempo de reação, aplicando uma corrente de 0,1A e Na ₂ SO ₄ como eletrólito	148
Figura 7-10 -Percentual de regeneração do CA obtidos em função dos ciclos nas duas correntes estudadas.	149
Figura 7-11- Espectros de FTIR do CA (1) bruto, (2) saturado, após tratamento (3) catódico, (5) anódicos e após 8 ciclos de adsorção-regeneração (4) catódica e (6) anódica.	150
Figura 7-12 -Microscopia eletrônica de varredura do CA antes (A) e após o processo de saturação (B), após o tratamento catódico (c) e anódico (d) e depois de 8 ciclos de adsorção/regeneração catódica (e) e anódica (f).....	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 Limitações apresentadas por algumas tecnologias convencionais e avançadas utilizados no tratamento de águas contaminadas com corantes têxteis.	22
Tabela 2-2- Equações e parâmetros envolvidos nas isotermas de Langmuir e Freundlich.	26
Tabela 2-3- Potencial padrão de redução de diferentes oxidantes.....	31
Tabela 4-1- Total de registros de patentes e artigos científicos localizados nas bases de dados científicos e de registros de patentes, segundo a estratégia de busca para identificar as publicações referentes aplicabilidade do carvão ativado.....	57
Tabela 5-1- Caracterização textural do CA.	79
Tabela 5-2 -Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais	87
Tabela 5-3 Valores das constantes do modelo de Langmuir e Freundlich obtidos a partir da análise dos perfis de adsorção mostrados na Figura 10, juntamente com o coeficiente de determinação (R^2) de cada ajuste.....	89
Tabela 5-4 Mecanismo de adsorção do Azul de Metileno sugerido por diferentes autores.	90
Tabela 6-1- BDE do AM e H ₂ O.	104
Tabela 6-2. Comparação entre a análise EDS do carvão ativado antes e após a regeneração pela reação de Fenton.	119
Tabela 7-1 Percentual de dessorção do AM em diferentes eluentes.	138
Tabela 7-2- Dados da área superficial do CA.....	154

LISTA DE QUADROS

Quadro 4-1– Estratégias de busca utilizadas nas bases de dados científicas e de registros de patentes para identificar a aplicabilidade do carvão ativado como substrato adsorvente ou meio filtrante de contaminantes de efluentes domésticos e industriais.	56
Quadro 4-2- Correlação entre os códigos de Classificação Internacional de Patentes (IPC) e as áreas do conhecimento na base Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI) para aplicabilidade do carvão ativado como substrato adsorvente ou meio filtra.....	61
Quadro 4-3- Correlação entre os códigos de Classificação Internacional de Patentes (IPC) e as áreas de conhecimento, para os dados obtidos na base Derwent para aplicabilidade do carvão ativado como substrato adsorvente ou meio filtrante de contaminantes.	62
Quadro 4-4– Relação dos autores e das áreas de conhecimento com maior concentração de dados recuperados na base de dados Scopus referentes às estratégias de buscas E5, E6, E7, E8, e E9 que tratam da temática de tratamento de efluentes através da adsorção.....	65

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ADE	Âodos Dimensionalmente Estáveis
AM	Azul de Metileno
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halena
C_e	Concentração da espécie analítica no equilíbrio (mg/L)
C_0	Concentração inicial da solução (mg/L)
CA	Carvão ativado
DQO	Demanda Química de Oxigênio (mg/L)
E^0	Potencial padrão de redução
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho via Transformada de Fourier
hv	Radiação Ultravioleta
I	Corrente (A)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k_1	Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante cinética de pseudo-segunda ordem (g/mg.min)
K_F	Constante de Freundlich (mg/L) $(\text{L/g})^{1/n}$
K_L	Constante de Langmuir (L/mg)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PDS	Peroxidissulfato
POAs	Processo Oxidativo Avançado
POEA	Processos Oxidativos Eletroquímicos Avançados
pH	Potencial Hidrogeniônico
q_e	Quantidade da espécie analítica adsorvida no equilíbrio (mg/g)
q_{max}	Capacidade de adsorção máxima do adsorvente (mg/g)
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
VC	Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente.....	20
2.1.1 Corantes têxteis	20
2.1.2 Remoção de corantes de águas residuais	21
2.2 Adsorção.....	23
2.2.1 Isotermas de adsorção.....	24
2.3 Carvão Ativado.....	27
2.3.1 Regeneração de carvão ativado	28
2.3.2 Regeneração térmica.....	28
2.3.3 Regeneração biológica.....	29
2.3.4 Regeneração química.....	30
2.4 Processos Oxidativos Avançados	30
2.4.1 Fotólise	32
2.4.2 Peroxidação	33
2.4.3 Reação de Fenton.....	34
2.4.4 Processos oxidativos eletroquímicos avançados (POEAs).....	35
2.5 Estudo da Arte- Aplicação dos POAs na regeneração de CA saturado com poluentes orgânicos.....	36
2.6 Referências	40
3 OBJETIVOS.....	51
3.1 Objetivo Geral	51
3.2 Objetivos Específicos	51
4 CAPÍTULO 4	52
ESTUDO PROSPECTIVO SOBRE A APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PARA REMEDIAÇÃO DE EFLUENTES.....	52

4.1 Introdução.....	53
4.2 Metodologia.....	55
4.3 Resultados e Discussões	57
4.4 Conclusão	65
4.5 Perspectivas atuais e futuras	66
4.6 Referências	67
5 CAPITULO 5	72
CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO CARVÃO ATIVADO COMERCIAL NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO EM MEIO AQUOSO	72
5.1 Introdução.....	74
5.2 Materiais e métodos.....	75
5.2.1 Adsorvente.....	75
5.2.2 Adsorbato	75
5.3 Caracterização das propriedades físicas e químicas do CA	75
5.3.1 Análise textural por adsorção/dessorção de N ₂ à 77 K.....	75
5.3.2 Difração de raios X (DRX).....	76
5.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	76
5.3.4 Avaliação de carga de ponto zero (pHzpc).....	76
5.4 Estudos de adsorção	77
5.4.1 Influência do pH	77
5.4.2 Cinética.....	77
5.4.3 Isotermas.....	78
5.4.4 Medições Analíticas	78
5.5 Resultados e discussão	79
5.5.1 Caracterização do CA.....	79
5.5.2 Ensaio de Adsorção.....	84
5.6 Conclusão	91

5.7 Referências	92
6 CAPÍTULO 6	96
REGENERAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO SATURADO POR REAÇÃO DE UV, H ₂ O ₂ E FENTON.....	96
6.1 Introdução.....	98
6.2 Materiais e métodos.....	99
6.2.1 Produtos químicos e materiais.....	99
6.2.2 Testes de regeneração.....	99
6.2.3 Regeneração por fotólise.....	100
6.2.4 Regeneração por H ₂ O ₂	100
6.2.5 Regeneração por reação de Fenton.....	101
6.2.6 Caracterização do carvão ativado.....	101
6.3 Resultados e discussão.....	101
6.3.1 Regeneração por fotólise.....	101
6.3.2 Regeneração por H ₂ O ₂	105
6.3.3 Regeneração por reação de Fenton.....	111
6.3.4 Caracterização do carvão ativado.....	116
6.4 Conclusão.....	120
6.5 Referencias.....	122
7 CAPÍTULO 7	129
REGENERAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CARVÃO ATIVADO SATURADO COM POLUENTES ORGÂNICOS.....	129
7.1 Introdução.....	131
7.2 Experimental.....	133
7.2.1 Materiais e reagentes.....	133
7.2.2 Caracterização.....	133
7.2.3 Regeneração.....	134
7.2.4 Técnicas analíticas.....	135

7.3 Resultados e Discussão.....	135
7.3.1 Caracterização do eletrodo de TFC-CA	135
7.3.2 Efeito do eletrólito suporte na regeneração do CA na ausência de corrente	137
7.3.3 Regeneração Eletroquímica.....	139
7.3.4 Efeitos na Morfologia do Carvão	149
7.4 Conclusão	154
7.5 Referencias	156
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS	161
9 PERSPECTIVA.....	162

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna, causados como consequências indesejáveis do crescente processo de urbanização e industrialização. Embora a industrialização desempenhe um papel importante na economia mundial, contribui de forma significativa na produção de águas residuais altamente contaminadas, se tornando uma ameaça ao meio ambiente (VERMA et al., 2012; HE et al., 2015).

Nesse contexto, a indústria têxtil merece destaque, pois é considerada uma das indústrias que mais poluem água limpa no mundo gerando enormes volumes de águas contaminadas que podem acarretar em sérios problemas para o ecossistema. A principal característica desses efluentes é a cor, devido à presença de corantes utilizados na etapa de tingimento (MANAI et al., 2016; ZHU et al., 2018; ASSES et al., 2018).

A presença desses compostos coloridos em águas residuais tem recebido crescente atenção, pois podem causar efeitos desfavoráveis a vida aquática, obstruindo a permeação da luz e impedindo a fotossíntese. Em humanos, os corantes sintéticos podem causar alergias, coceira ou feridas na pele, reação alérgica nos olhos e irritação na membrana mucosa e no trato respiratório. Em casos extremos, podem ainda induzir a mutação celular e câncer (MA et al., 2014; ZHU et al., 2018).

A persistência desses compostos aos tratamentos convencionais fez com que, nos últimos anos, inúmeros estudos tenham sido dedicados a desenvolver sistemas de tratamento que permitam a remoção desses contaminantes, incluindo sistemas de nanofiltração (WANG et al., 2018, KANG et al., 2018; ZHU; GUO, 2018), sistemas biológicos (PAZ et al., 2017; SHABBIR et. al., 2017), sistemas fundamentados em processos eletroquímicos (MIGLIORINI et al., 2016; SALAZAR et al., 2018), entre outros. No entanto, muitas dessas técnicas são limitadas por não serem economicamente viáveis, por envolverem reações lentas ou por não atingirem a remoção total do poluente. Em função dessas limitações, existe uma necessidade imediata de desenvolvimento de processos que eliminem eficientemente as espécies poluentes, garantindo assim a qualidade dos recursos hídricos (PEREIRA; FREIRE, 2005).

Dentre os processos estudados, o processo de adsorção desponta como uma alternativa na remoção de micropoluentes (inorgânicos e orgânicos) das águas residuais, na medida em que oferecem vantagens significativas, como baixo custo, simplicidade de operação e alta eficiência (LIANG et al., 2013). Nesse processo, os contaminantes são transferidos da fase aquosa para a

superfície dos adsorventes. Após a adsorção do poluente, o efluente tratado pode ser liberado ou reciclado com segurança (KAUSAR et al., 2018).

Embora a natureza dos materiais adsorventes seja bastante diversificada, a utilização do carvão ativado (CA) em processos de adsorção é reconhecidamente uma tecnologia bastante eficiente. A alta eficiência desses materiais, quando utilizados como adsorventes, deve-se em parte à sua estrutura porosa, que agrega ao material uma elevada área superficial (GAMAL et al., 2018). No entanto, mesmo que aplicado em uma variedade de estudos, os pares de adsorção (adsorvente-adsorbato) com carvão ativado ainda exigem investigações (SELLAOUI et al., 2015; SINGH; KUMAR, 2016).

Todavia, uma vez utilizado por um determinado período de tempo, a capacidade de adsorção do CA é esgotada, inibindo, conseqüentemente, a remoção dos poluentes do efluente (FOO; HAMEED, 2012; BAÑUELOS et al., 2013; SÜHNHOLZ et al., 2018). Quando saturados esses materiais tornam-se um poluente em potencial devido à alta concentração de espécies tóxicas adsorvidas em sua superfície, sendo geralmente queimados ou descartados em aterros sanitários, provocando contratempos ambientais (SALVADOR et al., 2015).

Considerando que a produção de CA é um processo caro, a viabilidade da utilização como material adsorvente, está ligada à sua capacidade de regeneração e/ou reutilização, a fim de que sejam reduzidos tantos os gastos operacionais com a produção desse material, como a quantidade de resíduo gerado (FOO; HAMEED, 2012; SÜHNHOLZ et al., 2018). Os métodos mais comumente utilizados para a regeneração de carvão ativado, de acordo com a literatura, são os tratamentos biológicos, extração por solvente e o tratamento térmico sob atmosfera oxidante. Estes processos, no entanto, apresentam algumas limitações, sendo necessária a busca por abordagens alternativas que sejam eficientes e de baixo custo (BAÑUELOS, et al., 2013; ZANELLA et al., 2014).

Neste contexto, a eficiência dos processos oxidativos avançados para remoção dos poluentes orgânicos adsorvidos na superfície do carvão tem sido bastante estudada (HULING, et al., 2012; CHEN et al, 2017;). Esses processos constituem uma classe de tecnologias semelhantes, que se baseiam predominante (mas não exclusivamente) na geração *in situ* de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), e tem eficiência comprovada no tratamento poluentes orgânicos (DEWIL et al., 2017). Os POAs são capazes de remover poluentes orgânicos de forma não seletiva, independentemente de sua natureza química (PASEL et al., 2020). São consideradas tecnologias limpas para o tratamento de águas contaminadas, e tem como intuito mineralizar e/ou reduzir a recalcitrância de compostos orgânicos e convertê-los em substâncias

biodegradáveis ou inertes, como dióxido de carbono, água e sais inorgânicos (SANTANA, et. al., 2019).

Segundo DEWIL et al. (2017) os POAs podem ser classificados de acordo com os diferentes sistemas usados para gerar radicais livres, e incluem, entre outros, os sistemas baseados em radiação UV, os processos Fenton e semelhantes a Fenton (Fenton-Like) e os processos eletroquímicos.

Embora sejam relatados na literatura a utilização de POAs na regeneração de CA, novos estudos precisam ser realizados para melhor compreensão do processo de desorção/regeneração, bem como avaliar e comparar a eficiência de vários processos.

Neste estudo foi avaliada a eficiência dos processos Fotólise, Peroxidação, Fenton e Eletroquímico na recuperação da capacidade de adsorção de um CA saturado com AM. Para melhor compreensão do mecanismo de regeneração foram realizadas análises de BET, FTIR e MEV-EDS do material adsorvente antes e após o processo de regeneração.

Este trabalho foi organizado em capítulos assim distribuídos: Revisão bibliográfica (capítulo 2), Objetivos gerais e específicos (capítulo 3), e as demais seções foram escritas na forma de artigos, apresentando cada um seu resumo, introdução, metodologia, resultados, discussões e referências. Artigo 1 - Estudo Prospectivo Sobre a Aplicação de Carvão Ativado para Remediação de Efluentes (capítulo 4); Artigo 2 - Caracterização e Avaliação da Capacidade Adsorptiva do Carvão Ativado Comercial na Remoção de Azul De Metileno em Meio Aquoso (capítulo 5); Artigo 3 - Regeneração de Carvão Ativado Saturado por Reação de UV, H₂O₂ e Fenton (Capítulo 6); Artigo 4 - Regeneração Eletroquímica de Carvão Ativado Saturado com Poluente Orgânico (capítulo 7); Considerações Finais (capítulo 8); e por fim Perspectivas (capítulo 9).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente

O crescente desenvolvimento industrial e a urbanização, embora sejam reflexos da melhora da economia global, são responsáveis pela produção de grande quantidade de resíduos sólidos e águas residuais (VERMA et al., 2012; GOK; ISMAIL, 2018). Uma vez que a água é parte essencial na maioria dos processos industriais, é inevitável a produção de grandes volumes de águas residuais altamente contaminadas, que causam, em muitos casos, uma série de problemas ambientais e ameaçam o ecossistema e a saúde humana (OKETOLA; OSIBANJO, 2007).

Dentro desse contexto, deve-se destacar o papel das indústrias têxteis que, embora seja um dos setores industriais mais importantes para a economia mundial, são consideradas uma das principais fontes poluidoras de água doce do mundo (VILAR, et al., 2018). A diversidade de compostos químicos e auxiliares usados durante o processamento úmido na indústria têxtil como corantes, metais potencialmente tóxicos, pigmentos, detergentes, sais, compostos de enxofre, óleo e graxa, etc. resulta na geração de águas residuais com alto potencial poluidor (HUSSAIN et. al., 2018).

A composição extremamente heterogênea dos efluentes oriundos das indústrias têxteis apresentam altos valores de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos dissolvidos, sólidos suspensos e outros metais tóxicos, o que torna o efluente gerado muito complexo e de difícil tratamento (CHANDANSHIVE et al., 2017; CHAVACO et al., 2017).

Estes efluentes caracterizam-se, principalmente, por serem altamente coloridos, devido a ineficiência no processo de tingimento e acabamento que fazem com que, uma porção de cerca de 10 a 15% dos corantes não fixada ao tecido seja liberada no meio ambiente (DOJČINOVIĆ et al., 2011, LUM et al., 2020). O descarte irregular deste tipo de efluente em corpos de água e em outros ecossistemas provoca efeitos adversos à saúde humana e organismos aquáticos (CHAVACO et al., 2017; KIM; JO, 2019).

2.1.1 Corantes têxteis

Definidos como compostos orgânicos que apresentam uma estrutura molecular aromática complexa que compreende um grupo cromóforo, responsável pela cor, e um grupo

funcional, que se ligam as fibras conferindo-lhes cor, os corantes, podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo e etc.) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil (reativos, ácidos, dispersos, direto, básicos e etc.) (GUARANI; ZANONI, 2000; CARDOSO et al., 2011; HOLKAR et al., 2016).

A utilização de corantes na tintura de tecidos teve início há milhares de anos, com os chamados corantes naturais, mas só depois da descoberta do primeiro corante sintético pelo químico Willian Henry Pekin, em 1856, esses compostos passaram a ser produzidos em larga escala. Estimasse que atualmente mais de 10.000 tipos de corantes sintéticos e pigmentos são produzidos, dos quais sete milhões de toneladas são usados anualmente em todo o mundo (SRINIVASAN et al., 2019).

O desenvolvimento de compostos que sejam capazes de resistir ao desbotamento por exposição ao suor, luz, água e muitos produtos químicos, incluindo agentes oxidantes e ataque microbiano, fizeram com que as complexas estruturas moleculares aromáticas dos corantes, embora apresente natureza orgânica, sejam bastante estáveis, o que torna a sua biodegradação lenta e difícil, facilitando, conseqüentemente, a sua acumulação no ambiente (CARDOSO et al., 2011; PELÁEZ-CID et al., 2013).

De acordo com as estimativas disponíveis na literatura, aproximadamente 280.000 toneladas de corantes têxteis são descartadas anualmente em todo mundo (NADEEM et al., 2019). A presença desses compostos em corpos d'água é extremamente perigosa, pois como estes compostos conferem cor ao meio, mesmo em baixas concentrações, podem provocar uma redução na absorção de luz, interferindo na fotossíntese dos organismos aquáticos da região afetada. Os corantes também podem causar alergia, dermatite, irritação da pele e também provocar câncer e mutação em humanos (MAHMOODI et al., 2011; CARDOSO et al., 2011; TANG et al., 2018).

2.1.2 Remoção de corantes de águas residuais

Nos últimos anos, inúmeros esforços têm sido dedicados à proposta de sistemas de tratamentos, convencionais ou alternativos, que permitam a remoção de corantes presentes em águas residuais, incluindo sistemas de oxidação eletroquímica (SHUKLA; OTURAN, 2015; SONG et al., 2017), floculação (MELO et al., 2017; ZAFAR et al., 2018; MELO et al., 2018), Fenton (PAULINO et al., 2015; SOHRABI, et al., 2017; FERNANDES et al., 2018; SOUZA; AGUIAR, 2017), ozonização (MACHADO et al., 2012; TREVIZANI et al., 2018) entre outros. No entanto, muitas dessas técnicas apresentam algumas limitações, por não serem

economicamente viáveis, envolverem reações lentas, produzirem subprodutos, etc. (LEMLIKCHU et al., 2011). Na Tabela 2-1 é apresentado um resumo de algumas tecnologias comumente utilizadas no tratamento de águas contaminadas com corantes e suas limitações.

Tabela 2-1 Limitações apresentadas por algumas tecnologias convencionais e avançadas utilizados no tratamento de águas contaminadas com corantes têxteis.

Tecnologia	Limitações
Floculação	Produção de lamas
Biorremediação	Inibe o crescimento bacteriano
Fito-remediação	Deslocando contaminantes
Fotoquímica	Formação de subprodutos
Fenton	Produção de Lama
Ozonização	Curta meia vida
Eletroquímica	Custo de eletricidade
Precipitação eletrolítica	Tempo de contato longo
Troca iônica	Não é adequado para todos os corantes
Adsorção	Transferência de fase de contaminantes

Fonte: RAMAN E KANMANI, 2016.

Dentre as tecnologias citadas, o processo de adsorção é considerado um dos métodos mais eficazes para remover corantes de efluentes devido à vantagem principal de ser eficiente na maioria dos casos, e aplicável em uma ampla gama de poluentes (LUO et al., 2017; MIJOWSKA et al., 2017; LIPATOVA et al., 2018). Embora apresente limitações como o processo envolver apenas a transferência de fase do contaminante e após saturação o material precisar ser descartado, estas podem ser contornadas, uma vez que o material adsorvente saturado pode ser regenerado, com o auxílio de outra tecnologia, e os contaminantes presos em sua superfície podem ser dessorvidos e totalmente degradados posteriormente (LUM et al., 2020).

2.2 Adsorção

Bastante difundida no tratamento de rejeitos industriais, devido, principalmente, ao seu baixo custo, alta eficiência em remover poluentes inorgânicos/orgânicos presentes em efluentes e fácil operação (REGTI et al., 2016; SOUZA et al., 2018), o processo de adsorção é definido como um processo de transferência de massa, no qual determinadas espécies são acumuladas na interface de duas fases gás-sólido ou líquido-sólido. A espécie que se acumula na interface do material é denominada de adsorvato ou adsorbato e a superfície sólida na qual o adsorbato se acumula de adsorvente ou adsorbente (DĄBROWSKI 2001; SALEHE et al., 2019).

A acumulação de substâncias na superfície de um adsorvente pode ocorrer através de interações físicas (fisissorção) ou químicas (quimissorção) (DĄBROWSKI 2001; SALEHE et al., 2019). Dependendo da natureza da interação adsorvente –adsorbato, diferentes propriedades podem ser observadas. No processo de fisissorção, por exemplo, as interações de atração são fracas, ocorrem através de forças de van der Waals o que torna, conseqüentemente, o processo reversível. Além disso, nesse tipo de interação a adsorção ocorre em toda a superfície do material e podem ocorrer em várias camadas. Já na quimissorção, as substâncias adsorvidas são dificilmente removidas devido à forte interação das ligações químicas adsorvente –adsorbato. Neste tipo de interação a adsorção ocorre exclusivamente nos sítios ativos presentes na superfície do adsorvente e acontece apenas como monocamada (NASCIMENTO, et al., 2014, GISI et al., 2016).

A eficiência do processo de adsorção depende das propriedades químicas e físicas apresentadas tanto pelo adsorvato, como tamanho da espécie, estrutura molecular, peso molecular, concentração e polaridade, quanto pelo material adsorvente que deve apresentar características como, alta resistência à abrasão, alta estabilidade térmica e pequenos diâmetros de poros, o que resulta em uma maior área de superfície exposta e, portanto, alta capacidade de adsorção. Além dessas, outras características como abundância, custo e toxicidade devem ser levadas em consideração na escolha destes materiais (DOMINGUES 2005; ALI et al., 2012; ACEVEDO et al., 2015; KAUSAR et al., 2018).

A natureza dos materiais adsorventes é bastante diversificada, entre os materiais mais comumente utilizados estão as argilas naturais (AGHDASINIA; ASIABI, 2018; OMER et al., 2018; CHAARI et al., 2019) ou modificadas (GHATI et al., 2017; AJALA et al., 2018), materiais poliméricos (SATILMIS; BUDD, 2017; ZHANG et al., 2017), cinzas volantes (FERROSO 2015; NAVEA et al., 2017), zeólitas (TATLIER et al., 2018; HONG et al., 2019)

e carvão ativado (SALIMA et al., 2013; JI et al., 2018; SUGANYA et al., 2018; TEOW et al., 2018; CORREIA et al., 2018).

2.2.1 Isotermas de adsorção

Os dados de isoterma de adsorção são comumente representados por diagramas que mostram a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração na fase fluída em temperatura constante. Estes parâmetros dependem, além do adsorbato e adsorvente, de várias outras propriedades físicas da solução, incluindo pH, força iônica e temperatura (YAN et al., 2017).

A técnica usada para gerar esses dados é, a princípio, bastante simples. Uma quantidade conhecida de soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente até que a concentração do soluto na fase líquida se mantenha constante (C_e). Admite-se que nesse estágio o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q) é então determinada conforme indicado na Equação (1) (ALLEONE, et al, 1998; ANASTOPOULOS; KYZAS, 2014).

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Onde:

q : capacidade de adsorção;

C_0 : concentração inicial do adsorbato;

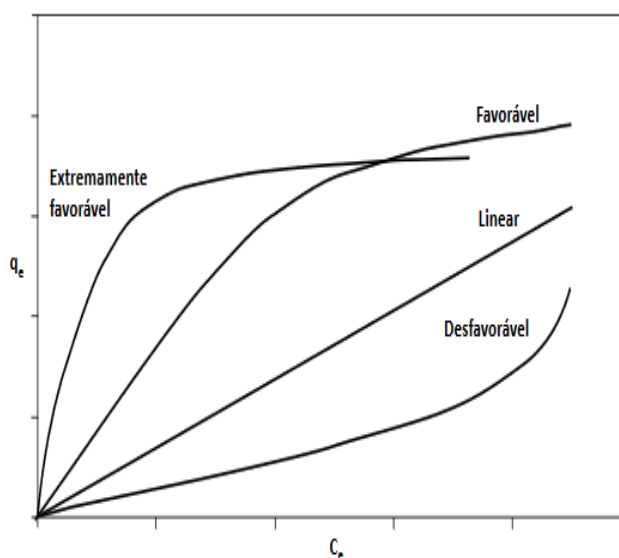
C_e : concentração do adsorbato no equilíbrio;

V : volume da solução;

m : massa do adsorvente

A partir daí gráficos envolvendo a capacidade de adsorção (q) *versus* C_e podem ser obtidos experimentalmente para a obtenção das isotermas de adsorção. Os dados de isoterma podem apresentar-se de várias formas, como demonstrado na Figura 2-1, e fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção.

Figura 2-1-Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: NASCIMENTO, 2014.

Através das diferentes formas de isoterma adsorção apresentadas na Figura 2-1, algumas importantes informações podem ser obtidas. A isoterma linear, por exemplo, nos diz que há uma proporcionalidade entre a massa de adsorvato retida por unidade de adsorvente com a concentração do adsorvato na fase líquida. Já as isotermas favoráveis ocorrem quando a quantidade adsorvida é relativamente alta mesmo com baixas concentrações de adsorvato no fluido e a isoterma desfavorável nos revelam que a massa de adsorvato retida independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e requer longas zonas de transferência de massa no leito (MACABE et al., 1993; NASCIMENTO, 2014).

Vários modelos matemáticos de isotermas foram propostos com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q versus C_e . No entanto, as equações isotermas de dois parâmetros de Langmuir e Freundlich são as mais comumente usadas para este fim (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2014).

A isoterma Langmuir baseia-se nas hipóteses de que: i) a superfície de adsorção é homogênea; ii) a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto; iii) formação de uma monocamada na superfície livre. Já a isoterma de Freundlich é uma equação empírica adequada para sistemas não ideais com superfícies altamente heterogêneas. Esse tipo de isoterma não implica na formação de uma monocamada e frequentemente fornece boa interpretação dos dados sobre uma faixa de concentração restrita

(DABROWSKI et al., 2005; SOTO, et al., 2011; NASCIMENTO, 2014). A Tabela 2-2 resume as equações e os parâmetros envolvidos nas isotermas de Langmuir e Freundlich.

Tabela 2-2- Equações e parâmetros envolvidos nas isotermas de Langmuir e Freundlich.

	Equações	Parâmetros
Langmuir (LANGMUIR, 1918)	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	<p>q_e: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});</p> <p>q_m: capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});</p> <p>K_L: constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});</p> <p>C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).</p>
Freundlich (FREUNDLICH, 1906)	$q_e = K_F (C_{eq})^{\frac{1}{n}}$	<p>q_e: quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});</p> <p>C_{eq}: concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});</p> <p>$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;</p> <p>K_F: constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$).</p>

Fonte: O autor, 2021.

2.2.2 Cinética de Adsorção

A determinação de parâmetros cinéticos são importantes pois através deles podemos prever o mecanismo de adsorção e determinar as etapas que controlam a taxa de adsorção, como transporte de massa e processos de reação química. Vários modelos cinéticos como pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, Weber-Morris e Elovich foram usados para modelar os dados experimentais da taxa de adsorção. No entanto, as mais comumente usadas são as equações cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (SOTO, et al., 2011).

Proposto por Lagergren (1989), o modelo de Pseudo-Primeira ordem baseia-se na proporcionalidade entre o número de sítios ativos livres e a taxa de adsorção, sugerindo uma interação reversível. Já o modelo de pseudo-segunda ordem, HO; MCKAY (1999), é baseada no pressuposto de que a taxa de adsorção é controlada pela adsorção química, que inclui a transferência de elétrons e o compartilhamento entre o adsorbato e o adsorvente (XU, et al., 2018). Esses modelos são expressados conforme mostrado nas Equações (2) e (3).

$$qt = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$qt = \frac{k_2 t q_e^2}{(1 + k_2 t q_e)} \quad (3)$$

Onde, qt (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção em um tempo t qualquer, k_1 e k_2 são as constantes de taxa dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente em (min^{-1}) e ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e são os valores teóricos para a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e o tempo t (min).

2.3 Carvão Ativado

Carvão ativado é um termo usado para definir materiais ricos em carbono que contêm uma estrutura de poros interno bem construída (DANISH; AHMAD, 2018). Esse material tem se destacado como um excelente adsorvente, apresentando uma boa eficiência na remoção de um amplo espectro de poluentes tóxicos e não biodegradáveis presentes no ar, solo e águas (ZHAO et al., 2018).

A alta eficiência destes materiais em processos adsorptivos deve-se, em parte, as suas propriedades físicas, como alta área de superfície, estrutura de poros bem desenvolvida e grupos funcionais em sua superfície (ZHAO et al., 2018). As propriedades adsorptivas do CA também se caracterizaram pela estrutura de poro modificável, baixa reatividade ácido / base e alta estabilidade térmica (MORALI et al., 2018).

Esses materiais apresentam estrutura amorfa e podem ser preparados a partir de um amplo espectro de materiais de origem sólida e líquida (KUKUČKA & STOJANOVIĆ, 2017). Os diferentes precursores do carvão ativado, como palha de milho (WANG et al., 2016), palha de trigo (BISWAS et al., 2017), caroços e resíduos de azeitona (REDONDO et al., 2015), casca de arroz (LIU et al., 2016b) entre outros, originam materiais com características diversas.

Normalmente, o processo de produção de carvão ativado consiste em duas etapas: pirólise do material precursor a uma temperatura relativamente baixa (400–700 °C) sob nitrogênio, seguida pelo processo de ativação que podem ser de natureza química ou física. Na ativação física, o carbono nas matérias-primas reage com um gás oxidante, como dióxido de carbono, monóxido de carbono ou oxigênio, enquanto na ativação química, a reação ocorre entre o carbono e agentes ativadores químicos, como H_3PO_4 , KOH , ZnCl_2 e K_2CO_3 . (BASALEH; AL-MALACK, 2017).

2.3.1 Regeneração de carvão ativado

Embora se apresente como uma alternativa viável no tratamento águas residuais, a utilização do carvão ativado em sistemas de tratamento de resíduos apresentam na prática um preocupante problema referente à sua eliminação (LIM et al., 2018; BACCAR et al., 2009; DUAN et al., 2012) uma vez que, depois de um período de tempo específico, o CA perde sua capacidade adsorptiva, devido à alta concentração de poluentes retidas em sua superfície gerando, conseqüentemente, um resíduo sólido altamente contaminado (GARCÍA-OTÓN 2005; GODÍNEZ et al., 2013).

Os materiais adsorventes saturados são, em alguns casos, descartados em aterros sem tratamento adequado, levando à possibilidade de contaminantes tóxicos se infiltrarem no meio ambiente causando, conseqüentemente, diversos problemas ambientais. O CA saturado também pode ser incinerado, mas este processo apresenta algumas desvantagens importantes, como custo operacional, modificação na estrutura do adsorvente, bem como a emissão de compostos possivelmente tóxicos, como clorodioxinas e clorodibenzofuranos, quando o carvão ativado é saturado com compostos organoclorados, por exemplo (MURANAKA et al., 2010; SALVADOR et al., 2015).

Sendo assim, a viabilidade econômica e ambiental da utilização do carvão ativado no tratamento de águas residuais está associada à sua capacidade de regeneração e/ou reutilização de forma que esse material possa ser reutilizado em diversos ciclos de adsorção (ROMÁN et al., 2013; REBECCA et al., 2018). O processo de regeneração do CA busca devolver a capacidade adsorptiva original do carvão, removendo os contaminantes, danificando-o o mínimo possível. As técnicas convencionais para regenerar o CA são, geralmente, classificadas em três classes distintas que incluem processos físicos, químicos e biológicos (YURII; MOSHE, 2000; ALVAREZ et al., 2004; REBECCA et al., 2018).

2.3.2 Regeneração térmica

Dentre as tecnologias utilizadas no processo de regeneração de CA, o processo térmico é a técnica mais difundida. Esse processo consiste, basicamente, em condicionar o carvão saturado a altas temperaturas, geralmente sob atmosfera inerte, fazendo com que os contaminantes sorvidos sejam dessorvidos ou decompostos (pirolisados) danificando o mínimo possível a estrutura do carvão (MARQUES et al., 2017).

Há na literatura diversos relatos sobre a utilização do processo térmico na regeneração do carvão saturado, entretanto, nota-se que as condições operacionais relatadas nos trabalhos são altamente diversificadas, indicando que alguns parâmetros, como a natureza do adsorbato, suas reações mútuas durante o tratamento térmico e as diferentes condições associadas à produção e origem do carvão ativado devem ser levados em consideração, pois são determinantes na eficiência do processo (MARQUES et al., 2017; RADIC et al., 2017) .

Algumas desvantagens estão associadas a essa tecnologia, entre elas, o alto consumo de energia necessário para manter as altas temperaturas, a possível formação de subprodutos perigosos que podem ser lançados no meio ambiente, perda de material, baixa taxa de recuperação da capacidade adsorptiva do carvão, devido a remoção ineficiente do poluente quando realizado sob condições não oxidantes, e alteração na estrutura micro porosa do material observadas quando realizadas condições oxidantes (OKAWA et al., 2007; MURANAKA et al., 2010; GAMAL et al., 2018; WEINER et al., 2018; OTURAN et al., 2018).

2.3.3 Regeneração biológica

O processo de regeneração biológica consiste basicamente na biodegradação dos contaminantes sorvidos no carvão ativado pela ação de microrganismos, desocupando os sítios ativos do carvão, permitindo que mais poluentes sejam adsorvidos (IZQUIERDO et al., 2015; JUDD et al., 2018).

O mecanismo de ação dos microrganismos na bio-regeneração do carvão ativado pode ocorrer de duas formas distintas. Na primeira, a regeneração ocorre fundamentalmente em duas etapas, dessorção e biodegradação, facilitadas pela diferença no gradiente de concentração entre o contaminante orgânico e a fase aquosa. Já na segunda forma a bio-regeneração ocorre nos poros do carvão ativado, através da interação entre as exoenzimas com os contaminantes orgânicos adsorvidos (LIM et al., 2018).

Embora a bio-regeneração possa ser considerada como uma tecnologia economicamente viável, esse processo é geralmente lento e requer que as espécies adsorvidas sejam totalmente biodegradáveis, que não é o caso de muitos poluentes, o que limita a utilização dessa tecnologia (MURANAKA et al., 2010).

2.3.4 Regeneração química

O processo de regeneração química consiste na utilização de reagentes químicos capazes de dessorver ou decompor os contaminantes adsorvidos no CA. Esses processos são bastante utilizados devido a fácil operação, pois são realizados *in situ*, e possuem certa eficiência na recuperação da capacidade adsorviva do material. Os materiais regenerantes mais comumente usados podem ser categorizados em dois grupos principais: solventes orgânicos ou produtos químicos inorgânicos (GAO et al., 2015; JUDD et al., 2018).

A eficiência deste processo depende da solubilidade e da reatividade dos adsorventes com os reagentes químicos e também do tipo de contaminante adsorvido no CA. Estudos demonstraram que a capacidade de adsorção do CA quando submetidos a esses métodos de regeneração, geralmente, não é totalmente recuperada devido à presença de solvente residual. Além disso, ocorre apenas uma transferência de fase do contaminante, gerando um resíduo secundário que necessita de tratamentos posteriores (MUKIRANA et al., 2010; JUDD et al., 2018).

2.4 Processos Oxidativos Avançados

Os problemas associados aos tratamentos convencionais utilizados na regeneração do CA como, a não viabilidade econômica, reações lentas, transferência de fase do poluente ou ainda, as alterações das propriedades do CA, fizeram com que, nos últimos anos, inúmeros esforços tenham sido dedicados à proposição de tratamentos para a regeneração do carvão ativado que permitam não só a remoção dos contaminantes sorvidos, mas também devolvam sua capacidade adsorviva.

Dentre os processos atualmente estudados, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm recebendo considerável atenção (ZHOU et al., 2019; ZANELA et al., 2017; BOUAZIZ et al., 2017; OTURAN et al., 2018; XIAO; HILL 2018).

Os POAs são bastante utilizados no tratamento de águas residuais contendo uma grande diversidade de contaminantes devido, principalmente a sua eficiência na remoção de poluentes tóxicos e/ou biorefratários e baixo custo (TISA et al., 2014; BRILLAS, 2014).

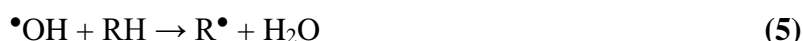
Os POAs baseiam-se na geração, *in situ*, da radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), como principal espécie oxidante, um forte agente oxidante, que possui um potencial de redução de 2,8 V vs. EPH, ficando atrás apenas do flúor (3,0 V vs. EPH, Tabela 2-3).

Tabela 2-3- Potencial padrão de redução de diferentes oxidantes.

Agente oxidante	Potencial padrão de redução (V EPH)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical Hidroxila (•OH)	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peroxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganato de Potássio (KMnO ₄)	1,67
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	1,5
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,23
Bromo (Br ₂)	1,09

Fonte: BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014.

Esses radicais reagem de forma não seletiva com a maioria dos contaminantes orgânicos degradando-os por transferência de elétrons (reação redox) (Eq. (4)), remoção de hidrogênio (desidrogenação) (Eq. (5)) ou transferência de elétron (hidroxilação) (Eq. (6)) podendo mineralizá-los para CO₂, água e íons inorgânicos (BRILLAS, 2014; NIDHEESH, 2017; MIKLOS et al., 2018).

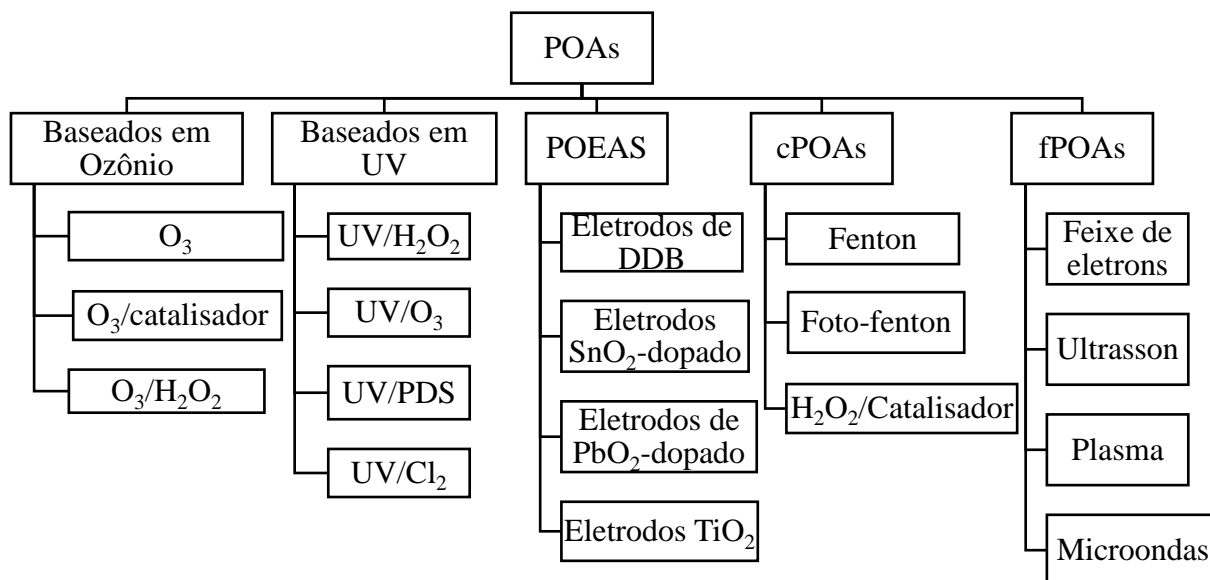


onde RX e PhX representam halogênios alifáticos e aromáticos, respectivamente.

Nas últimas décadas, o surgimento de diversas tecnologias, que diferem apenas no mecanismo utilizado para geração de espécies oxidantes, usadas na degradação de contaminantes orgânicos e que são classificadas como POAs são relatadas na literatura. Na Figura 2-2 são apresentados os principais POAs agrupados com base na principal fonte de geração dos radicais hidroxilas: baseados em Ozônio, baseados em UV, eletroquímicos

(POEAs), catalíticos (cPOAs) e físicos (fPOAs) (MIKLOS et al., 2018; ALMEIDA et al., 2019).

Figura 2-2 -Classificação dos POAs.



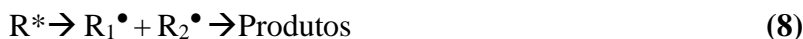
Fonte: Adaptado de MIKLOS, 2018.

A seguir, serão apresentadas uma breve descrição das tecnologias aplicadas neste trabalho: Fotólise, Peroxidação, Fenton e Fenton-Like, e eletroquímicas.

2.4.1 Fotólise

Bastante utilizado em processos de desinfecção de águas potáveis, devido à sua eficácia contra uma ampla gama de agentes patogênicos (ABUSALLOURT; HUA, 2016; WU et al., 2018), o processo de fotólise, pode ainda, degradar compostos orgânicos quando empregados em tratamentos de águas residuais (PEREIRA et al., 2007). Essa tecnologia baseia-se na exposição dos compostos orgânicos de interesse à luz artificial (por exemplo, luz UV gerada por uma lâmpada de baixa pressão) e podem ser classificadas em duas categorias distintas: Fotólise direta e Fotólise indireta. Na chamada Fotólise direta, o próprio contaminante absorve os fótons e é degradado, já na fotólise indireta a degradação ocorre através da reação do composto com uma espécie reativa gerada por fotossensibilizadores que podem absorver a radiação para atingir um estado excitado (ANDREOZZI et al., 2003; WANG et al., 2017; KOVAČIČ et al., 2019).

O processo de degradação fotoquímico do poluente orgânico é normalmente iniciado a partir de um estado eletrônico excitado, alcançado pela absorção da radiação incidente pelo poluente, conforme mostrado na Equação (7).



A partir daí, pode ocorrer a cisão de ligação hemolítica para formar radicais que reagirão aos produtos finais em uma reação em cadeia com a participação (ou não) de oxigênio molecular (Eq. (8)), ou iniciar um processo de transferência de elétrons para uma molécula de oxigênio no estado fundamental (Eq. (9)). O cátion radical resultante pode sofrer hidrólise ou cisão de ligação mesolítica para produtos de baixo peso molecular. O íon radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) é conhecido por ser capaz de degradar moléculas aromáticas (SILVA; FARIA, 2003).

2.4.2 Peroxidação

Bastante utilizado no tratamento de águas residuais, o peróxido de hidrogênio, é considerado um agente oxidante moderado para grande parte dos compostos orgânicos. Além disso, no que diz respeito a questão ambiental, sua utilização em processos de tratamento de água, é bastante desejável, uma vez que os produtos de sua decomposição são oxigênio molecular (O_2) e água (H_2O) (FERNANDES et al., 2003; GONSALVES et al., 2005; ROY et al., 2019).

O mecanismo de degradação dos poluentes orgânicos através do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) envolve sua decomposição em $\cdot OH$, uma vez gerada, essas espécies reagem com os poluentes orgânicos oxidando-os e/ou mineralizando-os para CO_2 e H_2O (CHOI; BOKARE, 2009; JONSSON; TOIJER, 2019). Uma maior eficiência na utilização de H_2O_2 no tratamento de águas contaminadas pode ser obtida na presença de um catalisador. Entre os catalisadores mais comumente utilizados podemos citar o Fe^{2+} nas chamadas reação de Fenton. Entretanto, outros materiais como, metais de transição e o próprio CA, podem ser utilizados como catalisador em reações chamadas de Fenton-like (ZHAO et al., 2018).

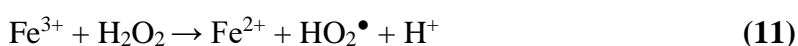
O carvão ativado (CA) vem sendo bastante usado em reações catalíticas, tanto como suporte para as fases ativas, quanto como próprio catalisador devido ao seu desempenho físico e grupos funcionais de superfície contendo principalmente oxigênio. A textura e a composição

química da superfície determinam o desempenho e a aplicação final do material de carbono. Os radicais hidroxilas produzidos durante a ativação do peróxido de hidrogênio por CA fornecem um agente oxidante tão forte que pode oxidar compostos orgânicos de matrizes aquosas (YU, et al. 2005).

2.4.3 Reação de Fenton

Descoberta por Fenton em 1894, no estudo que tratava da oxidação catalítica do ácido tártaro na presença de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos, a reação Fenton, é até hoje uma tecnologia bastante utilizada no tratamento de poluentes orgânicos, devido, principalmente a sua elevada eficiência na degradação/mineralização de poluentes orgânicos, simplicidade operacional (ocorre em pressão e temperatura ambiente), e baixo custo, pois utilizam reagentes baratos, moderadamente reativos e relativamente fáceis de manusear (PIGNATELLO et al., 2006; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; BOKARE;CHOI, 2014).

Essas reações baseiam-se na ativação do peróxido de hidrogênio por íons ferrosos (Fe^{2+}) para a geração da radical hidroxila (Eq. (10)). No entanto, é tradicionalmente aceito que outros processos, como os indicados nas Equações (11-18), ocorram simultaneamente catalisando ou inibindo o processo (NOGUEIRA et al., 2007; NAVALON, 2010; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014, YOUSSEF et al., 2016).



Os mecanismos envolvidos na reação de Fenton (indicados nas equações acima) mostram que se trata de um processo bastante complexo. A reação inicia-se com geração de radicais hidroxilas através da ativação de peróxido de hidrogênio por íons ferrosos (Eq. (10)). Os íons férricos gerados nessa etapa, reagem com o com peróxido de hidrogênio formando

novamente íons ferrosos e radicais hidroperoxila (HO_2^\bullet) (Eq. (11)). A partir daí os radicais formados podem ser consumidos pelas espécies de ferro (Eq. (12), (13) e (14)), peróxido de hidrogênio (Eq. (16)) e pelos radicais hidroperoxila (Eq. (17) (18)) presentes em solução ou até mesmo se auto eliminar (Eq. (15)) (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

A reação de Fenton ocorre em condições necessariamente ácidas, pois nessas circunstâncias as espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} , estarão presentes na forma iônica e nas proporções adequadas de forma a se obter uma eficiência máxima do processo. Em pHs neutro ou básico as espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} precipitam diminuindo a eficiência do processo (BOKARE; CHOI, 2014).

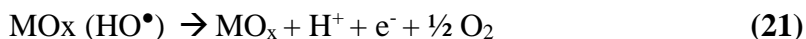
2.4.4 Processos Oxidativos Eletroquímicos Avançados (POEAs)

Desenvolvidos durante a última década, os POEAs, geram grande interesse pois apresentam grande eficiência na oxidação de vários poluentes orgânicos persistentes, incluindo os corantes sintéticos. Nesses processos, os radicais hidroxilas são produzidas eletroliticamente ou através de reagentes gerados eletroquimicamente (DONG et al., 2016).

A oxidação dos poluentes orgânicos através dos POEAs pode ocorrer de forma direta ou indireta. Na oxidação direta, os radicais hidroxilas são produzidos na superfície do eletrodo pela oxidação da água e a taxa de produção e a extensão dependem da natureza (atividade catalítica) do material anódico. Diamante Dopado com Boro (DDB), platina (Pt) e Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE) são relatados como materiais eletródicos eficazes para a oxidação da água e subsequente produção de radical hidroxila em meio aquoso (NIDHEESH, et al., 2018)

O mecanismo de degradação do poluente orgânico em ânodos de óxido de metal (MO_x) descrito por Comninellis e De Battisti (1996) classificam os eletrodos em "ativos" (RuO_2 , IrO_2 e PtO_x) e os "não ativos" (por exemplo, SnO_2 e PbO_2). Para ambas as categorias de eletrodos, o primeiro passo é formação do radical hidroxila $\text{MO}_x(\text{HO}^\bullet)$ pela oxidação da água (Eq. (19)). Esses radicais adsorvidos podem reagir com o oxigênio resultando na produção de óxidos superiores (Eq. (20)). Assim podemos considerar que na superfície do ânodo estão presentes dois estados de "oxigênio ativado": os quimiosorvidos (na forma de óxido) e os fisiossorvidos (na forma de $^\bullet\text{OH}$). Na ausência de compostos orgânicos que possam ser oxidados, os dois tipos de "oxigênio ativo" presentes na superfície dos ânodos podem produzir oxigênio gasoso (Eq.(21) e (22)) (RAMOS et al., 2019). Quando há compostos orgânicos oxidáveis, tanto o

$\text{MO}_x(\text{HO}^\bullet)$ quanto o MO_{x+1} oxidam o poluente orgânico como mostrado nas Equações (23) e (24).



Já na oxidação indireta a produção de radicais hidroxila é realizada *in situ* através da eletrogeração de reagentes que geram os agentes oxidantes ($^\bullet\text{OH}$ ou cloro ativo). Dentro os métodos de oxidação indireta mais comuns podemos citar os processos eletroFenton, sonoeletroFenton, entre outros (NIDHEESH, et al., 2018).

2.5 Estudo da Arte- Aplicação dos POAs na Regeneração de CA saturado com poluentes orgânicos.

A utilização das mais diversas tecnologias baseadas em processos oxidativos avançados para regeneração de carvão ativado vêm sendo bastante estudadas. Zheng e colaboradores (2016), por exemplo, estudaram a eficiência da irradiação de micro-ondas na regeneração do CA utilizado no tratamento de águas residuais contendo éster. A eficiência do processo foi medida pela determinação da eficácia de adsorção, cinética e pelas propriedades texturais de CA nos sucessivos ciclos de adsorção-regeneração. Os resultados mostram que embora a taxa de adsorção tenha aumentado com os ciclos de adsorção/regeneração, a capacidade de adsorção do CA diminuiu cerca de 20,4% no 5º ciclo, em comparação com o determinado CA original. Os autores atribuíram essa redução na capacidade de adsorção as alterações nas propriedades texturais do material.

Foo (2018) também avaliou o impacto da irradiação de micro-ondas na regeneração de carvão ativado, sendo, neste caso, utilizado como poluente modelo o corante azul de metileno (AM). A eficácia do estudo de regeneração foi analisada pela determinação do rendimento de CA e pela quantidade de AM adsorvido nos sucessivos ciclos de adsorção/regeneração. Como resultado, o autor observou que, diferentemente do que foi observado por Zheng et al. (2016), o aquecimento por micro-ondas preservou a estrutura porosa do CA regenerando-o de forma

eficiente, restaurando os locais ativos originais e conseqüentemente a capacidade de adsorção. Além disso, o tempo de regeneração foi consideravelmente reduzido em relação ao método de regeneração convencional.

Já Tang e colaboradores (2018) observaram o efeito do plasma por descarga de barreira dielétrica por pulso bipolar (DBD) na regeneração do CA saturado com fenol. Para isso, o CA saturado foi colocado em um reator DBD acionado por energia de pulso bipolar para regeneração sob vários parâmetros operacionais. Os resultados mostraram que, nas condições otimizadas, uma regeneração de 88,5% foi alcançada.

Wang et al. (2015) utilizaram um sistema de plasma de descarga pulsada (PDP) para regenerar o carvão ativado saturado com o corante laranja ácido 7 (AO7). Através de Análises de microscópio eletrônico de varredura (MEV), titulação de Boehm, Brunauer-Emmett-Teller (BET) e difração de raios X (DRX) os autores observaram variações nas propriedades físicas e químicas do CA antes e depois do tratamento com PDP.

Já Sun et al. (2017) estudaram a regeneração do CA saturado com cloranfenicol através dos processos combinados micro-ondas /irradiação ultravioleta. Os autores observaram que a eficiência do processo foi aumentada na presença de radiação UV. De acordo com o mecanismo de regeneração proposto pelos autores, a radiação ultravioleta é a parte chave no método de regeneração, pois contribui de forma significativa no processo de mineralização do poluente. A capacidade de adsorção do CA pode se manter em um alto nível (acima de 95%) mesmo após cinco ciclos de adsorção / regeneração.

Chu & Wang (2017) estudaram a regeneração da CA exaurido com sulfametoxazol (SMX) através da irradiação gama. Os resultados mostraram que uma baixa eficiência de regeneração, que variaram entre 21-30% a 50-200 kGy, foi observada. O SMX adsorvido e os intermediários formados durante a irradiação gama foram liberados em solução aquosa a partir do CA e mineralizados, levando à regeneração parcial do CA. Sendo necessário a realização de mais estudos para otimizar as condições experimentais e aumentar a eficiência da regeneração.

Parsa & Jafari (2017) investigaram a eficiência ultrassônica (Sono-Fenton) na regeneração de carvão ativado saturado com Rodamina B (RB). Os resultados observados pelos autores, mostraram que, em condições ótimas (pH = 3,84, concentração de H₂O₂ = 38,28 (mM) e tempo de irradiação ultrassônica = 23,11 (min)) uma eficiência máxima de regeneração de 87,88% foi alcançada. Esses resultados mantiveram-se constante mesmo após quatro ciclos de regeneração /adsorção.

He e colaboradores (2017) avaliaram a eficiência do processo de ozonização na regeneração do CA e CA modificado usado no tratamento de água da torneira clorada contendo

CHCl_3 (15–21 $\mu\text{g} / \text{L}$), CHBrCl_2 (13–16 $\mu\text{g} / \text{L}$), CHBr_2Cl (13–14 $\mu\text{g} / \text{L}$) e CHBr_3 (3 $\mu\text{g} / \text{L}$) e avaliaram a eficiência do processo de regeneração medindo as propriedades adsorptivas e físicas (área de superfície e volume de poro) dos materiais adsorventes. Os resultados mostram que a regeneração por ozônio é uma técnica de regeneração GAC viável para recuperar a capacidade de adsorção de THMs e potencialmente outros contaminantes orgânicos.

Cabrera-Codony e colaboradores (2015) avaliaram a regeneração do carvão ativado exauridos com siloxano por meio de processos de oxidação avançados utilizando O_3 e H_2O_2 . Os resultados mostraram que após o tratamento com O_3 , o carvão ativado recuperou até 40% da capacidade de adsorção original, enquanto pela oxidação com H_2O_2 a eficiência de regeneração alcançada foi de até 45%. Para aumentar a oxidação do H_2O_2 , o carvão ativado foi modificado com ferro. Neste caso, a eficiência de regeneração alcançou 92%.

Alvarez-Pugliese e colaboradores (2019) estudaram a regeneração carvão ativado saturado com diclofenaco (DCF) através de reações eletroquímicas. Para isso, os autores utilizaram eletrodos de diamante dopado com boro (BDD) e de aço inoxidável como ânodo e cátodo, respectivamente. Uma eficiência de regeneração de aproximadamente 66% foi observada quando o CA saturado foi exposto a uma densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} durante 5h. Além disso, os autores observaram também um aumento na eficiência de regeneração do CA quando submetidos a ciclos de regeneração/ adsorção atingindo percentuais que variavam de 87 a 83%, para o segundo e quinto ciclo, respectivamente.

Bañuelos e colaboradores (2013) utilizaram o processo de eletro-Fenton para promover a regeneração de carvão ativado (CA) previamente adsorvido com tolueno. Os experimentos de regeneração eletroquímica foram realizados usando uma célula eletroquímica padrão com eletrodos de pasta de carbono. Neste trabalho, os autores avaliaram e compararam a eficiência de um sistema homogêneo, onde o FeSO_4 foi utilizado precursor em solução, e sistema heterogêneo, onde uma resina de troca iônica carregada com Fe (Purolite C-1000) foi utilizada, ambos em combinação com H_2O_2 eletrogerado no cátodo. Nos dois casos, altas eficiências de regeneração foram obtidas usando condições apropriadas de potencial e tempo de adsorção/polarização. Ciclos consecutivos de carregamento e regeneração de CA foram realizados no reator sem grande perda das propriedades de adsorção, reduzindo apenas a eficiência de regeneração em 1% por ciclo durante 10 ciclos de tratamento.

A regeneração de carvão ativado saturado com 4-clorofenol (4-CP) assistida por ultrassom foi investigada por Zhang et al., 2019. Os autores obtiveram uma eficiência de regeneração de 86,81% nas condições otimizadas (frequência de 40 kHz, uma intensidade de sonicação de 0,18 W / mL e uma solução de regeneração de 50% de EtOH e 0,1 M de NaOH).

Os autores observaram também que após três ciclos de regeneração, o processo foi altamente eficiente.

Embora a eficiência dos POAs na regeneração dos CA já esteja comprovada conforme observado nos trabalhos apresentados anteriormente, estudos ainda precisam ser realizados para melhor compreensão do mecanismo e otimização do processo de regeneração.

2.6 Referências

- ABUSALLOURT, I.; HUA, G. Natural solar photolysis of total organic chlorine, bromine and iodine in water. **Water Research**, v.92, p. 69-77, 2016.
- ACEVEDO, B. et al. Properties and performance of mesoporous activated carbons from scrap tyres, bituminous wastes and coal. **Fuel**, v. 151, p. 83-90, 2015.
- AGHDASINIA, H.; ASIABI, H. R. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) by Iranian natural clays from aqueous solutions: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Environmental Earth Sciences**, v. 77, p. 1-14, 2018.
- AJALA, O. J.; NWOSU, F. O.; AHMED, R. K. Adsorption of atrazine from aqueous solution using unmodified and modified bentonite clays. **Applied Water Science**, v. 8, p. 1-11, 2018.
- ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 170-183, 2012.
- ALMEIRA, F. V. et al. Evaluation of advanced oxidative processes in biodiesel wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 375, p. 85-90, 2019.
- ALLEONE, L. R. F.; CAMARGO, O. A., CASAGRANDE, J. C. Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 55, 1998.
- ÀLVARES, P. M. et al. Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. **Water Research**, v. 38, p. 2155-2165 2004.
- ALVAREZ-PUGLIESE, C. et al., Electrolytic regeneration of granular activated carbon saturated with diclofenac using BDD anodes. **Diamond and related materials**, v. 93, p. 193-199, 2019.
- ANDREOZZI, R. A., RAFFAELE, M., NICKLAS, P. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. **Chemosphere**, v. 50, p.1319-1330,2003.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, v. 200, p. 381-389, 2014.
- ASSES, N. et al. Congo Red Decolorization, and Detoxification by *Aspergillus niger*: Removal Mechanisms and Dye Degradation Pathway. **BioMed Research International**, 2018.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557-572, 2014.

- BACCAR, R. et al. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1522-1529, 2009.
- BAÑUELOS, J. A. et al. Novel Electro-Fenton Approach for Regeneration of Activated Carbon. **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 7327-7933, 2013.
- BASALEH, A. A. & AL-MALACK, M. H. Utilization of Municipal Organic Solid Waste for Production of Activated Carbon in Saudi Arabia, **Arabian Journal for Science and Engineering**, v.13, p. 3585-3599, 2018.
- BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121-135, 2014.
- BOUAZIZ, I. et al. A comparative study for the electrochemical regeneration of adsorbents loaded with methylene blue. **Journal of Water and Environmental Nanotechnology**, v.2, p.17-25, 2017.
- BRILLAS, E. A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.25, n.3, p.393-417, 2014.
- CARDOSO, N. F. et al. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v.92, p.1237-1247, 2011.
- CABRERA-CODONY, A. et. al., Regeneration of siloxane-exhausted_activated_carbon by advanced_oxidation_processes. **Journal of hazardous materials**, v.285, p. 501-508, 2015.
- CHAARI, I., et. al., Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. **Journal of Molecular Structure**, v. 1179, p. 672-677, 2019.
- CHANDANSHIVE, V. V. et. al., Co-plantation of aquatic macrophytes Typha angustifolia and Paspalum scrobiculatum for effective treatment of textile industry effluente, **Journal of Hazardous Materials**, v.338, p. 47-56, 2017.
- CHAVACO, L. C.; ARCOS, C. A.; PRADO-GRACIA, D. Decolorization of reactive dyes in solar pond reactors: Perspectives and challenges for the textile industry. **Journal of Environmental Management**, v. 198, p. 203-212, 2017.
- CHEN, Q. et al. Regeneration performance of spent granular activated carbon for tertiary treatment of dyeing wastewater by Fenton reagent and hydrogen peroxide. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 19, p.256-264, 2017.
- CHU, L.; WANG, J. Regeneration of sulfamethoxazole_saturated_activated_carbon_using_gamma_irradiation. **Radiation physics and chemistry**, v.130, p. 391-396, 2017.
- CORREIA, J. et al. Adsorbents made from textile scraps: preparation, characterization and application for removal of reactive dye. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 20, p.839-853, 2018.

DABROWSKI, A. et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. **Chemosphere**, v. 58, p. 1049-1070. 2005.

DA'ANA, D. A.; AL-GHOUT, M. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, 2020.

DANISH, M.; AHMAD, T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 89, p. 1-21, 2018.

DEWIL, R. et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v.195, p. 93-99, 2017.

DIAS, F. D. et al. Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photo-Fenton. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 136-142, 2016.

DOJČINOVIĆ, B. P., et. al. Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge. **Journal of Hazardous Materials**, v.192, p. 763-771, 2011.

DONG, H. et al. Fabrication of Electrochemically Reduced Graphene Oxide Modified Gas Diffusion Electrode for In-situ Electrochemical Advanced Oxidation Process under Mild Conditions. **Electrochimica Acta**, v.222, p. 1501-1509, 2016.

FERNANDES, N.C. et al. Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: evaluation of process factors by Box–Behnken design and ecotoxicity tests. **Chemico-Biological Interactions**, v.291, p.47-54, 2018.

FERROSO, F. Dye removal from aqueous solution using coal fly ash for continuous flow adsorption. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 17, p.1907-1915, 2015.

FREUNDLICH, H. Uber die adsorption in Losungen. **Z. Phys. Chem.**, vol. 57, p. 385, 1906.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Microwave-assisted regeneration of activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 234-240, 2012.

FOO, K. Y. Effect of microwave regeneration on the textural network, surface chemistry and adsorptive property of the agricultural waste based activated carbons. **Process safety and environmental protection**, v.116, p.461-467, 2018.

GAMAL, M. Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, v. 197, p. 342-359, 2018.

GAO, Y. et al. Highly efficient removal of nitrogen and phosphorus in an electrolysis-integrated horizontal subsurface-flow constructed wetland amended with biochar. **Water Research**, v.139, p.301-310, 2018.

GARCÍA-OTÓN, M. et al. Electrochemical regeneration of activated carbon saturated with toluene. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 319–325, 2005.

- GHATI, S. K.; SULAIMAN, I. D.; ABDULLA, N. I. Adsorption of congo red dye from aqueous solution onto natural and modified bauxite clays. **Baghdad Science Journal**, v. 14, p.167-180, 2017.
- GISI, S. et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 2016.
- GODÍNEZ, L. A. et al. Novel Electro-Fenton Approach for Regeneration of Activated Carbon. **Environmental Science & Technology**, v.47, p.7927-33, 2013.
- GOH, P. S.; ISMAIL, A. F. A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. **Desalination**, v.434, p. 60-80, 2018.
- GUARANI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Quim. Nova**, v. 23, n. 1, p.71- 78, 2000.
- HASSAIN, Z. et al. Treatment of the textile industry effluent in a pilot-scale vertical flow constructed wetland system augmented with bacterial endophytes. **Sci Total Environ**, 2018.
- HE, J. et al. Novel polyoxometalate@g-C₃N₄ hybrid photocatalysts for degradation of dyes and phenolics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.456, p. 15-21, 2015.
- HE, X. et al. Ozone regeneration of granular activated carbon for trihalomethane control. **Journal of Hazardous Materials**, v. 326, p. 101-109, 2017.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p.451-465, jul. 1999.
- HOLKAR, C. R. et al. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v.182, p. 351-366, 2016.
- HONG, M. et al. Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 363-372, 2019.
- HULING, S. G. et al. Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent granular activated carbon – A pilot study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 205, p.55-62. 2012.
- IZQUIERDO, C. et al. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.202, p. 277-296, 2015.
- Jl, J. et al. Multiple response optimization for high efficiency energy saving treatment of rhodamine B wastewater in a three-dimensional electrochemical reactor. **Journal of Environmental Management**, v.218, p.300-308, 2018.
- JUDD, S. et al. Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, v. 197, p. 345-359, 2018.

KANG, H. et al. Sandwich morphology and superior dye-removal performances for nanofiltration membranes self-assembled via graphene oxide and carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 428, p. 990-999, 2018.

KAUSAR, A. et al., Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v.256, p.395-407, 2018.

KIM, Y. G.; JO, W. K. Efficient decontamination of textile industry wastewater using a photochemically stable n-n type CdSe/Ag₃PO₄ heterostructured nano hybrid containing metallic Ag as a mediator. **Journal of Hazardous Materials**, v. 361, p. 64-72, 2019.

KOVAČIČ, A., et al. Photochemical degradation of BPF, BPS and BPZ in aqueous solution: Identification of transformation products and degradation kinetics. **Science of The Total Environment**, v.664, p.595-604, 2019.

KUKUČKA, M. D. & STOJANOVIĆ, N.M.K. Physically activated charcoal from waste and low-cost biomass: Adsorptive and porosity studies. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 57, p. 1341-1351, 2017.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens**, v. 24, n. 4, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 40, p. 1361-1403, 1918.

LIANG, X. et al. Sorption of metal cations on layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 433, p. 122–131, 2013.

LIM, J. W. et al. Bioregeneration of spent activated carbon: Review of key factors and recent mathematical models of kinetics. **Chinese Journal of Chemical Engineerin**, v. 26, p. 893-902, 2018.

LIM, J. W. et al. Bioregeneration of spent activated carbon: Review of key factors and recent mathematical models of kinetics. **Chinese Journal of Chemical Engineerin**, v. 26, p. 893-902, 2018.

LIPATOVA, I. M. et al. Adsorption removal of anionic dyes from aqueous solutions by chitosan nanoparticles deposited on the fibrous carrier. **Chemosphere**, v. 212, p. 1155-1162, 2018.

LUO, J.; ZHOU, J.; Lü, Q. Efficient removal of organic dyes from aqueous solution by rapid adsorption onto polypyrrole-based composites. **Journal of Cleaner Production**, v. 167, p. 739- 748, 2017.

LUM, P.T. et al. Ash based nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dye pollutants: A review. **Materials Chemistry and Physics**, v. 241, 2020.

MA, S. et al. Synthesis of catalytic polypropylene membranes enabling visible-light-driven photocatalytic degradation of dyes in water. **Journal of Membrane Science**, v.453, p. 221-229, 2014.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Units operations of chemical engineering. Ed. McGraw Hill, 5^a ed., 1993

MACHADO, E. L. et al. Use of Ozonization for the Treatment of Dye Wastewaters Containing Rhodamine B in the Agate Industry. **Water, Air, & Soil Pollution**, v.223, p. 1753-1764, 2012.

MAHMOODI, N. M. et al., Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination**, v.268, p.117-125, 2011.

MANAI, I. et al. Industrial textile effluent decolourization in stirred and static batch cultures of a new fungal strain *Chaetomium globosum* IMA1 KJ472923. **Journal of Environmental Management**, v.170, p. 8-14, 2016.

MARQUES, S. C. R. Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration. **Chemical Engineering Journal**, v.321, p. 233-244, 2017.

MELO, R. P. F. et al. Removal of Direct Yellow 27 Dye by Ionic Flocculation: The Use of an Environmentally Friendly Surfactant. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 20, p. 459-465, 2017.

MELO, R. P. F. et al. Removal of Reactive Blue 14-dye using micellar solubilization followed by ionic flocculation of surfactants. **Separation and Purification Technology**, v. 191, p. 161-166, 2018.

MIGLIORINI, J. R. et al. Efficiency study and mechanistic aspects in the Brilliant Green dye degradation using BDD/Ti electrodes. **Diamond and Related Materials**, v.65, p.5-12, 2016.

MIJOWSKA, E. Adsorption of anionic azo dyes from aqueous solutions onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.496, p. 188-200, 2017.

MIKLOS, D.B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

MORALI, U., DEMIRAL, H., SENSOZ, S. Optimization of activated carbon production from sunflower seed extracted meal: Taguchi design of experiment approach and analysis of variance. **Journal of Cleaner Production**, v. 189, p. 602-611, 2018.

MURANAKA, C. T. et al. Regeneration of Activated Carbon by (Photo) -Fenton Oxidation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.49, p. 989–995, 2010.

NASCIMENTO, R. F., et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais, Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 1-26, 2010.

- NASEEM, K., et al. Investigation of segregated wastewater streams reusability with membrane process for textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v.228, p.1437-1445, 2019.
- NAVEA, J. G. et al., Water Adsorption Isotherms on Fly Ash from Several Sources. **Langmuir**, v. 33, p.10161-10171, 2017.
- NIDHEESH, P. V. Graphene-based materials supported advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v.24, p. 27047–27069, 2017.
- NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAM, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210-227, 2018.
- NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentals and environmental applications of fenton and photo-fenton processes. **Química Nova**, v. 30, 2007.
- OKAWA, K. et al. Regeneration of granular activated carbon with adsorbed trichloroethylene using wet peroxide oxidation. **Water Research**, v. 41, p.1045 – 1051, 2007.
- OKETOLA, A. A., OSIBANJO, O. Estimating sectoral pollution load in Lagos by industrial pollution projection system (IPPS). **Science of the Total Environment**, v.377, p. 125-141, 2007.
- OMER, O. S. et al. Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, p. 615- 623, 2018.
- OTURAN, M. A. et al. Regeneration of Activated Carbon Fiber by the Electro-Fenton Process. **Environmental Science Technology**, v. 52, p.7450–7457, 2018.
- PASTEL, S. et al. Treatment of a Pharmaceutical Industrial Effluent by a Hybrid Process of Advanced Oxidation and Adsorption. **ACS Omega**, v.5, p.32305-32317, 2020.
- PARSA, J. B.; JAFARI, F. Sono-Fenton regeneration of granular activated carbon saturated with Rhodamine B: Optimization using response surface methodology. **Chemical Engineering Communications**, v.204, p. 1070-1081, 2017.
- PAULINO, T. R. S., ARAÚJO, R. S., SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, p. 347-352, 2015.
- PAZ, A. et al. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters, **Chemosphere**, v. 181, p. 168-177, 2017.
- PELÁEZ-CID, A.A. et al. Textile dyes removal from aqueous solution using *Opuntia ficus-indica* fruit waste as adsorbent and its characterization. **Journal of Environmental Management**, v.130, p.90-97, 2013.

PEREIRA, V., et al. UV Degradation Kinetics and Modeling of Pharmaceutical Compounds in Laboratory Grade and Surface Water via Direct and Indirect Photolysis at 254 nm. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 1682, 2007.

PEREIRA, W.S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v.28, n.1, p.130-136, 2005.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEIROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.36, p.1-84, 2006.

RADIC, D. B. et al., Thermal analysis of physical and chemical changes curing during regeneration of activated carbon. **Thermal science**, v. 21, p.1067-1081, 2017.

RAMOS, J. M. P. et al. Printing ink effluent remediation: A comparison between electrochemical and Fenton treatments. **Journal of Water Process Engineering**, v. 31, 2019.

RAMAN, C. D.; KANMAN. S. Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. **Journal of Environmental Management**, v.177, p. 341-355, 2016.

REBECCA V. et al. Mumford The Electrochemical Regeneration of Granular Activated Carbons: A Review. **Journal of Hazardous Materials**, 2018.

REGTI, A. R. et al. Experimental, and theoretical study using DFT method for the competitive adsorption of two cationic dyes from wastewaters. **Applied Surface Science**, v.390, p.311-319, 2016.

ROMÁN, S. et al. Two stage thermal regeneration of exhausted activated carbons. Steamgasification of effluents. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.103, p.201-206, 2013.

SANTANA, R. M. R. et al. Degradation of Textile Dyes Employing Advanced Oxidative Processes: Kinetic, Equilibrium Modeling, and Toxicity Study of Seeds and Bacteria. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, 2019.

SALAZAR, R. et al. Electrochemical degradation of industrial textile dye disperse yellow 3: Role of electrocatalytic material and experimental conditions on the catalytic production of oxidants and oxidation pathway. **Chemosphere**, v.198, p. 21-29, 2018.

SALVADOR, F. et al. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, p. 277-296, 2015.

SALEHI, E. et al. Efficient separation of triglyceride from blood serum using Cinnamon as a novel biosorbent: Adsorption thermodynamics, kinetics, isothermal and process optimization using response surface methodology. **Process Biochemistry**, v.77, p. 122-136, 2019.

SARATALE, R. G. et al. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.42, p. 138-157, 2011.

SATILMIS, B.; BUDD P. M. Selective dye adsorption by chemically modified and thermally treated polymers of intrinsic microporosity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 492, p. 81-91, 2017.

SELLAOUI, L. et al. Application of statistical physics formalism to the modeling of adsorption isotherms of ibuprofen on activated carbon. **Fluid Phase Equilibria**. v.387, p. 103-110, 2015.

SILVA, C. G., FARIA, J. L. Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.155, p.133-143, 2003.

SHABBIR, S. et al. Periphyton biofilms: A novel and natural biological system for the effective removal of sulphonated azo dye methyl orange by synergistic mechanism. **Chemosphere**, v. 167 p. 236-246, 2017.

SHUKLA, S.; OTURAN, M. Dye removal using electrochemistry and semiconductor oxide nanotubes. **Environmental Chemistry Letters**, v.13, p.157-172, 2015.

SRINIVASAN, S. et. al. Application of docking and active site analysis for enzyme linked biodegradation of textile dyes. **Environmental Pollution**, v. 248, p. 599-608, 2019.

SOHRABI, M. R. et al. Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo Fenton processes using Taguchi orthogonal array design. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 3526-3531, 2017.

SONG, M.; MU, B.; HUANG, R. Syntheses, structures, electrochemistry and catalytic oxidation degradation of organic dyes of two new coordination polymers derived from Cu (II) and Mn (II) and 1- (tetrazo-5-yl) -4- (triazole-1-yl) benzene. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 246, p. 1-7, 2017.

SOTO, M. L. et al. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. **Journal of Food Engineering**, v, 105, p. 1-27, 2011.

SOUZA, J. L.; AGUIAR, A. Influence of aromatic additives on Bismarck Brown Y dye color removal treatment by Fenton processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 26734-26743, 2017.

SUGANYA, S.; SENTHIL KUMAR, P. Kinetic and thermodynamic analysis for the redemption of effluents containing Solochrome Black T onto powdered activated carbon: A validation of new solid-liquid phase equilibrium model. **Journal of Molecular Liquids**, v. 259, p.88-101, 2018.

SÜHNHOLZ, S.; KOPINE, F.; WEINER, B. Hydrothermal treatment for regeneration of activated carbon loaded with organic micropollutants. **Science of The Total Environment**, v.644, p. 854- 861, 2018.

SUN, Y. et al., Regeneration of activated carbon saturated with chloramphenicol by microwave and ultraviolet irradiation. **Chemical engineering journal**, v. 320, p.264-270, 2017.

TANG, A. Y. L.; LO, C. K.Y.; KAN, C. Textile dyes and human health: a systematic and citation network analysis review. **Coloration Technology**, v.134, p.245–257, 2018.

TANG, S. et al., Degradation of phenol using a combination of granular activated carbon adsorption and bipolar pulse dielectric barrier discharge plasma regeneration. **Plasma Science and Technology**, v. 20, 2018.

TATLIER, M.; MUNZ, G.; HENNINGER, S. K. Relation of water adsorption capacities of zeolites with their structural properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.264, p.70-75, 2018.

TEOW, Y.H.; NORDIN, N.I.; MOHAMMAD, A.W. Green synthesis of palm oil mill effluent-based graphenic adsorbent for the treatment of dye-contaminated wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 2, p.1-11, 2018.

TREVISANE, J. L. B. et al. Influence of pH and concentration on the decolorization and degradation of BR red azo dye by ozonization. **Acta Scientiarum Technology**, v. 40, 2018.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A. Review on chemical coagulation/flocculation Technologies for removal of colour from textile wastewaters, **Journal Environmental Management**, v.93, n.1, p. 154-168,2012.

VILAR, V. J. P. et al. Chemical and electrochemical advanced oxidation processes as a polishing step for textile wastewater treatment: A study regarding the discharge into the environment and the reuse in the textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v.198, p.430-442, 2018.

WANG, Y., RODDICK, F. A., FAN, L. Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon. **Chemosphere**, v. 185, p.297-308, 2017.

WANG, H. et al., Regeneration of Acid Orange 7 Exhausted Granular Activated Carbon Using Pulsed Discharge Plasmas. **Plasma Science and Technology**, v. 17, p. 881-886, 2015.

WU, J., et. al., Solar photolysis of soluble microbial products as precursors of disinfection by-products in surface water. **Chemosphere**, v.201, p.66-76, 2018.

XU, J. et al. A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. **Chemosphere**, v.195, p.351-365, 2018

YAN, X et al. An adsorption isotherm model for adsorption performance of silver-loaded activated carbon. **Thermal Science**, v, 21, 2017.

YOUSEEF, N. A. et al. Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction. **Egyptian Journal of Petroleum**, v.25, 2016.

YU, G. et al. Diesel fuel desulfurization with hydrogen peroxide promoted by formic acid and catalyzed by activated carbon. **Carbon**, v. 43, p. 2284-2294, 2005.

ZAFAR, M.S. et al. Removal of residual carcinogenic dyes from industrial wastewater using flocculation technique. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v.24, p.69-76,2018.

ZANELLA, O. et al. Electrochemical regeneration of phenol-saturated activated carbon – proposal of a reactor. **Environmental Technology**, v. 38, 2017.

ZANELLA, O.; TESSARO, I. C.; FÉRIS, L. A. Desorption- and Decomposition-Based Techniques for the Regeneration of Activated Carbon. **Chemical Engineering Technology**, v. 37, p. 1447-1459, 2014.

ZHANG, H. et al. Hollow porous organic polymer: High-performance adsorption for organic dye in aqueous solution. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v.55, p.1329-1337, 2017.

ZHANG, T. et al., Regeneration of 4-chlorophenol from spent powdered activated carbon by ultrasound. **Environmental Science and Pollution Research**, v.26, p. 9161-9173, 2019.

ZHAO, L. et al. Quantifying the fate and risk assessment of different antibiotics during wastewater treatment using a Monte Carlo simulation. **Journal of Cleaner Production**, v.168, p-626-631, 2017.

ZHAO, Y. et al. Adsorptive interaction of cationic pharmaceuticals on activated charcoal: Experimental determination and QSAR modelling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 360, p. 529-535, 2018.

ZHAO, Y. et al. Experimental and QSAR studies on adsorptive interaction of anionic nonsteroidal anti-inflammatory drugs with activated charcoal. **Chemosphere**, v.212, p. 620-628, 2018.

ZHENG, T. et al., Microwave regeneration of spent activated carbon for the treatment of ester-containing wastewater. **RSC Advances**, v. 6, p.60815-60825, 2016.

ZHOU, W. et al. “Self-cleaning” electrochemical regeneration of dye-loaded activated carbon. **Electrochemistry Communications**, v. 100, p. 85-89, 2019.

ZHU, C.; GUO, J. Calcium alginate-coated electrospun polyhydroxybutyrate/carbon nanotubes composite nanofibers as nanofiltration membrane for dye removal. **Journal of Materials Science**, v. 53, p. 14801- 14820, 2018.

ZHU, R. et al. Direct degradation of dyes by piezoelectric fibers through scavenging low frequency vibration. **Chemical Physics Letters**, v. 702, p. 26-31, 2018.

ZHU, R. et al. Direct degradation of dyes by piezoelectric fibers through scavenging low frequency vibration. **Chemical Physics Letters**, v. 702, p. 26-31, 2018.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Estudar a regeneração do carvão ativado comercial saturado com azul metileno (AM) por meio dos processos oxidativos avançados (POAs).

3.2 Objetivos Específicos

- Analisar a utilização de carvão ativado como substrato adsorvente ou meio filtrante de contaminantes de efluentes domésticos e industriais através de um estudo prospectivo;
- Estudar a adsorção do Azul de metileno em Carvão Ativado;
- Avaliar através dos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem a cinética de adsorção;
- Ajustar os dados experimentais obtidos aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich;
- Caracterizar o Carvão Ativado;
- Estudar a eficiência do processo de fotólise na regeneração do carvão saturado com azul de metileno;
- Estudar a eficiência do processo de peroxidação na regeneração do carvão saturado com azul de metileno;
- Estudar a eficiência do processo de Fenton na regeneração do carvão saturado com azul de metileno;
- Verificar o efeito da corrente anódica e catódica na regeneração da capacidade adsortiva do CA;
- Analisar as características do CA antes e após o processo de regeneração.

CAPÍTULO 4

**ESTUDO PROSPECTIVO SOBRE A APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PARA
REMEDIAÇÃO DE EFLUENTES**

RESUMO

O presente estudo consistiu em avaliar o potencial do uso do carvão ativado como agente remediador de efluentes por meio de um estudo de prospecção em bancos de dados científicos e tecnológicos. O número de registros obtidos para a utilização de carvão ativado em processos de remediação de efluentes é equivalente a 4.898, o que corresponde a aproximadamente 2,5% do total de documentos (artigos / patentes) encontrados para utilização de carvão sem finalidade definida. Segundo os dados recuperados, o Brasil é líder em publicações científicas entre os países da América Latina e o 12º mundial, segundo as bases de dados Scielo e Scopus, respectivamente. De maneira geral, um número significativo de patentes foi recuperado para este tema, evidenciando o crescente interesse em desenvolver tecnologias nesta área.

4.1 Introdução

Definido como uma forma bruta do grafite, o carvão ativado apresenta-se como um material de estrutura amorfa e altamente porosa com tamanhos de poros que variam de rachaduras e fendas visíveis a fendas de dimensões moleculares, sendo essas características advindas, principalmente, do processo de obtenção desses materiais (SMITH et. al., 2009; BANSAL; GOYAL, 2005; MOHAN; PITTMAN JR., 2007). Os primeiros registros do uso do carvão pela humanidade datam de 1500 a.c. Sua utilização como material adsorvente e purificador, em formato de madeira carbonizada, eram utilizados por médicos egípcios e como filtro de água, no formato de carvão vegetal, por antigos hindus na Índia. A premissa para o desenvolvimento de tecnologias modernas para produção industrial de carvão ativo foi colocada em prática entre os anos 1990-1901, com o intuito de substituir o carvão de ossos no refino de açúcar. Produzido comercialmente pela primeira vez no início do século XIX, na Europa, o carvão ativado em pó utilizou a madeira como matéria-prima (CHEREMISINOFF; ANGELO, 1980, MOHAN; PITTMAN JR., 2006).

A obtenção de carvão ativado consiste basicamente na exposição do material de origem a altas temperaturas, em torno de 500 a 800°C, em ambientes desprovidos ou com baixas quantidades de oxigênio, dando origem a materiais que apresentam estrutura porosa e rudimentar. No entanto, muitos dos poros podem ser bloqueados, sendo necessária a utilização dos chamados métodos de ativação, que consistem basicamente na aplicação de processos que aumentam a porosidade e área superficial e podem ser agrupados em duas categorias distintas: ativação física e ativação química. (MOHAN; PITTMAN JR., 2006; MOHAN; PITTMAN JR.,

2007; BANSAL; GOYAL, 2005; AHMED, 2016). É possível afirmar que a distribuição dos poros e sua natureza geral são dependentes do precursor de proporção de massa do agente de ativação (VIEIRA et. al., 2020).

As matérias primas para a produção de carvão ativado são diversificadas. Há na literatura registros da produção desse material através de madeira (TAHERAN, et. al., 2016; SEWU, et. al., 2017), casca de arroz (QIAN; CHEN, 2013, CHEN, et. al., 2015), cana-de-açúcar (MELO, et. al., 2013); casca de frutas (GHAFAR et. al., 2015; TRAN, et. al., 2015), entre outros. A variedade de matérias primas juntamente com as condições de preparação implica na produção de materiais com características variadas que devido às suas propriedades e baixo custo possuem inúmeras aplicações em diferentes áreas do conhecimento como engenharia, necessidades humanas, química, metalurgia, operações industriais e transporte, física e propriedades da matéria, eletricidade, novas tecnologias, saúde e outras.

As pesquisas que associam a utilização de carvão com as necessidades humanas compreendem trabalhos relacionados ao desenvolvimento de tecnologias na indústria alimentícia como, por exemplo, o uso de carvão ativado em embalagens de alimentos e bebidas (CARDONA et. al., 2012), o desenvolvimento de filtros para reduzir problemas relacionados a gases tóxicos emitidos por cigarros (PURIO, 2015), além do uso desse material em produtos de toalete e higiene pessoal, em equipamentos de cozinha, filtros implantáveis em vasos sanguíneos e desinfecção.

A associação da aplicação de carvão ativo em tecnologias da química e metalurgia trata de uso desse material em tratamento de água, para a remoção de cor e demanda química de oxigênio (NURE et. al., 2017), cianotoxinas (SILVA, et. al., 2017), fármacos (BORGES, et. al., 2016), entre outros. Outras áreas em que o carvão ativado é utilizado são engenharias, máquinas e assemblados e compreendem trabalhos relacionados a sistemas de filtração e purificação para ar (KIM, et. al., 2017, DEL CURTO, et. al., 2016). Áreas importantes relacionam, ainda, a utilização de carvão ativado em tecnologias físicas e propriedades da matéria, que trata da fabricação de carvão ativado para fins especiais com capacitor (HAO, et. al., 2018). Pesquisas associam a utilização de carvão ativado em operações industriais e transporte e compreendem o desenvolvimento de tecnologias aplicadas a veículos como, por exemplo, o desenvolvimento de cápsulas de carvão ativado para eliminação de gases do escape nos motores dos veículos (MÁRQUEZ-MONTESINO, 2013), e como verificado na base de dados Patent Inspiration, em alguns processos físicos e no desenvolvimento de novas tecnologias.

A combinação do conhecimento residente em bases científicas com o conhecimento tecnológico contido nas bases de patentes permite ampliar as possibilidades de análise, contribuindo para uma visão mais integrada do conhecimento no campo de estudo (SANTOS, A.M., et al. 2018).

Através do mapeamento dos conhecimentos obtidos nas bases científicas e tecnológicas em torno da temática do carvão ativado é possível evidenciar linhas de pesquisa diversificadas, bem como o surgimento de novas áreas de aplicação. Embora o carvão apresente uma vasta aplicabilidade, este trabalho teve como foco a utilização de carvão ativado como substrato adsorvente ou meio filtrante de contaminantes de efluentes domésticos e industriais.

4.2 Metodologia

Foram realizadas buscas em bases de dados tecnológicas e científicas, a fim de mapear a aplicação do carvão ativado no tratamento de efluentes no Brasil e no mundo. Como base de dados científicos utilizou-se Scielo Citation Index e SciVerse Scopus. As buscas por patentes foram realizadas nas bases do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI), no Portal de Patentes da América Latina (LATIPAT) e no Derwent Innovations Index – DII (Web of Science/ ClarivateAnalytics). As palavras-chave utilizadas para as buscas seguem no Quadro 4-1.

Os operadores booleanos “AND” e “OR” assim como os truncadores “ ”, “*” e “\$” foram necessários para direcionar a busca de acordo com o cruzamento das palavras/expressões pesquisadas.

Em todas as bases de dados consultadas as buscas ocorreram nos idiomas: Português, Inglês e Espanhol. Foram consideradas as especificidades inerentes a cada uma das plataformas quanto aos operadores lógicos booleanos de truncagem e de proximidade. Todas as buscas foram efetuadas no período de 24 a 31 de agosto de 2020.

Quadro 4-1– Estratégias de busca utilizadas nas bases de dados científicas e de registros de patentes para identificar a aplicabilidade do carvão ativado como substrato adsorvente ou meio filtrante de contaminantes de efluentes domésticos e industriais.

Estratégia de busca	Palavras-chaves
E1	((activated charcoal) OR (activated carbon) OR (biochar) OR (carvão ativo) OR (carvão ativado) OR (carbón activado) OR (carbón active))
E2	((activated charcoal) OR (activated carbon) OR (biochar) OR (carvão ativo) OR (carvão ativado) OR (carbona ctivado) OR (carbón active) AND (effluent* OR efluente*))
E3	((activated charcoal) OR (activated carbon) OR (biochar) OR (carvão ativo) OR (carvão ativado) OR (carbon activado) OR (carbón active) AND (effluent* OR efluente*) AND (remediation OR remediação OR rehabilitación OR treatment OR tratamiento OR tratamiento))
E4	((activated charcoal) OR (activated carbon) OR (biochar) OR (carvão ativo) or (carvão ativado) or (carbon activado) or (carbón active) AND (effluent* OR efluente*) AND (remediation OR remediação OR rehabilitación OR treatment OR tratamiento OR tratamento) AND (adsorption OR adsorção OR adsorción))
E5	((activated charcoal) or (activated carbon) or (biochar) or (carvão ativo) or (carvão ativado) or (carbon activado) or (carbón active) AND (effluent* OR efluente*) AND (remediation OR remediação OR rehabilitación OR treatment OR tratamiento OR tratamento) AND (adsorption OR adsorção OR adsorción) AND (heavy metal) OR (heavy metals) OR (metal pesado) OR (metais pesados) OR (metales pesados))
E6	((activated charcoal) OR (activated carbon) OR (biochar) OR (carvão ativo) OR (carvão ativado) OR (carbon activado) OR (carbón active) AND (effluent* OR efluente*) AND (remediation OR remediação OR rehabilitación OR treatment OR tratamiento OR tratamento) AND (adsorption OR adsorção OR adsorción) AND (dye OR corante OR colorante))
E7	((activated charcoal) OR (activated carbon) OR (biochar) OR (carvão ativo) OR (carvão ativado) OR (carbónactivado) OR (carbón active) AND (efluente* OR efluente*) AND (remediation OR remediação OR rehabilitación OR treatment OR tratamiento OR tratamento) AND (adsorption OR adsorção OR adsorción) AND (hormone OR hormônio OR hormona))
E8	((activated charcoal) OR (activated carbon) OR (biochar) OR (carvão ativo) OR (carvão ativado) OR (carbon activado) OR (carbón active) AND (efluente* OR efluente*) AND (remediation OR remediação OR rehabilitación OR treatment OR tratamiento OR tratamento) AND (adsorption OR adsorção OR adsorción) AND (medicine OR drugs OR fármaco OR droga OR medicamento))
E9	((activated charcoal) OR (activated carbon) OR (biochar) OR (carvão ativo) OR (carvão ativado) OR (carbon activado) OR (carbón active) AND (efluente* OR efluente*) AND (remediation OR remediação OR rehabilitación OR treatment OR tratamiento OR tratamento) AND (adsorption OR adsorção OR adsorción) AND (antibiotic OR antibiótico OR antifungic OR antifúngico))

Fonte: O Autor, 2020.

4.3 Resultados e Discussões

Com os resultados encontrados foi possível observar o número de trabalhos acadêmicos direcionado para o tema de estudo, os países que mais produzem tecnologias à base de carvão, a evolução das publicações nos últimos anos, bem como a correlação entre os códigos de Classificação Internacional de Patentes (IPC) e as áreas de conhecimento.

Na Tabela 4-1 estão apresentadas as estratégias de busca realizadas em cada base de dados, sendo na Scielo e Scopus buscas de artigos científicos e nas bases INPI, Derwent e LATIPAT os pedidos de patentes e o número total de documentos encontrados em cada uma dessas bases, conforme segue abaixo.

Tabela 4-1- Total de registros de patentes e artigos científicos localizados nas bases de dados científicos e de registros de patentes, segundo a estratégia de busca para identificar as publicações referentes aplicabilidade do carvão ativado.

Estratégia de busca	Scopus	Scielo	Derwent	INPI	LATIPAT	Σ
E1	85189	743	107026	463	1349	194770
E2	4668	59	2160	27	33	6947
E3	3644	47	1167	18	22	4898
E4	1971	32	260	6	6	2275
E5	183	4	24	3	2	216
E6	418	5	18	0	0	441
E7	14	0	0	0	0	14
E8	229	0	10	0	0	239
E9	38	0	0	0	0	38

Fonte: O Autor, 2020.

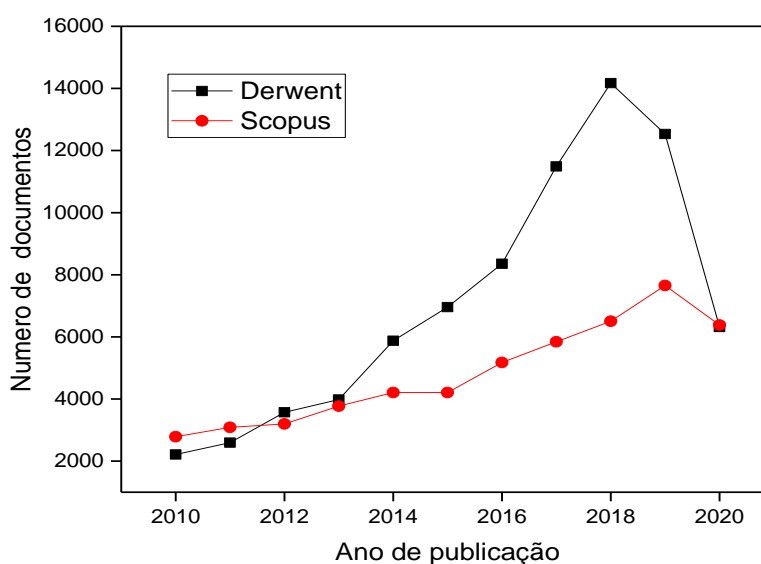
Os resultados mostram que para a estratégia E1 uma quantidade significativa de registros foi obtida em todas as bases pesquisadas, sendo possível contabilizar um total de 194.770 documentos, desse total 85.932 referentes a artigos científicos e 108.838 referentes a patentes, o que evidencia uma vasta aplicabilidade do carvão ativado em pesquisas científicas e especialmente tecnológicas.

Com posse desses dados, o trabalho explorou de forma aprofundada as informações obtidas, a fim de caracterizar os documentos recuperados com base no número de publicações

dos últimos 10 anos e na distribuição por área de conhecimento utilizando, para isso, a base de dados científica Scopus e a base de dados tecnológicos Derwent, por apresentarem os maiores números de artigos e registros recuperados, 85.189 e 10.7026, respectivamente.

A distribuição das publicações em função do tempo é apresentada na Figura 4-1; através dela é possível observar um aumento, bastante significativo, no desenvolvimento de tecnologias que utilizaram o carvão ativado. Há registros de publicações em 28 áreas de conhecimento para ambas as bases. Esses resultados corroboram com a afirmativa da vasta versatilidade na aplicação desse material nas diversas áreas de conhecimento o que justifica o grande número de trabalhos científicos e tecnologias desenvolvidas.

Figura 4-1 - Evolução do número de publicações de acordo com as bases de dados Scopus e Derwent nos últimos dez anos.

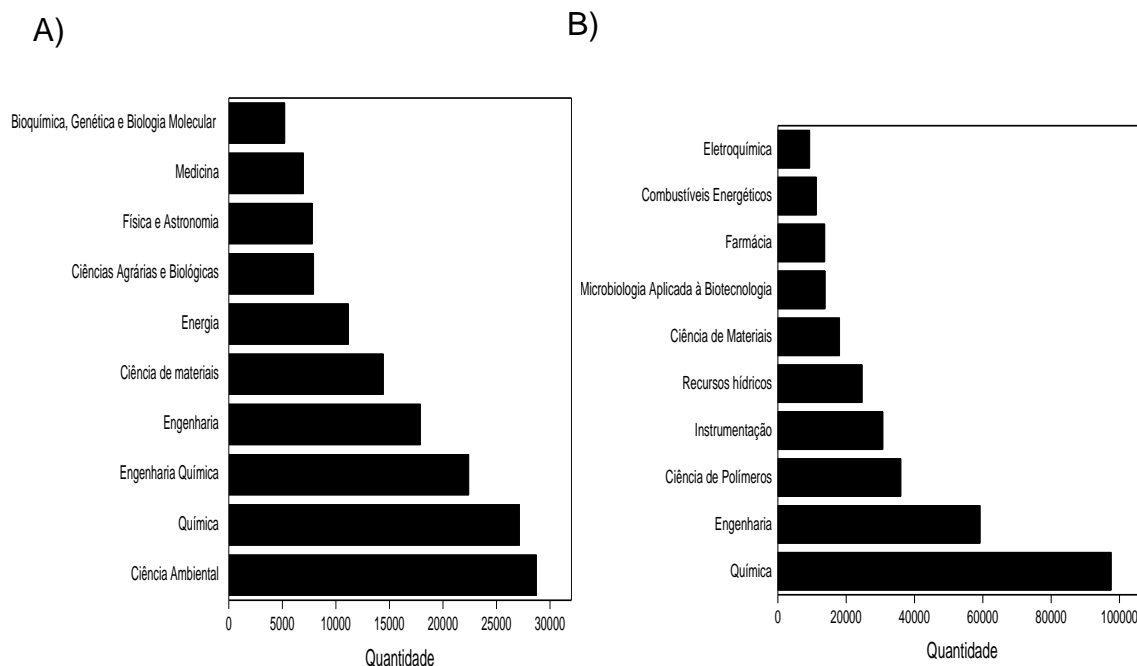


Fonte: O Autor, 2020.

Na Figura 4-2 são apresentadas as 10 áreas de conhecimento com maiores números de publicações. Para a base científica Scopus as publicações concentraram-se na área de Ciência Ambiental enquanto para a base tecnológica Derwent estão concentrados na área de Química, com um número total de 28.733 publicações de artigos científicos e 97.565 registros de patentes publicadas, respectivamente. As demais áreas de conhecimento como Ciências dos Materiais, Física e Astronomia, Engenharias, Farmacologia e Medicina também apresentaram números significativos de registros. Os registros recuperados na base INPI (463), para esta mesma estratégia de busca, são bastante reduzidos, quando comparados com as outras bases

patentárias, mesmo com a extensa possibilidade de aplicação desse material em diversos campos da ciência.

Figura 4-2 -Áreas do conhecimento que apresentaram maior publicação de artigos científicos e registros de patentes nas bases de dados a) Scopus e b) Derwent.



Fonte: O Autor, 2020.

Na aplicação da estratégia de busca E2 é possível observar um total de 6.947 registros encontrados, uma redução bastante significativa em relação à pesquisa anterior.

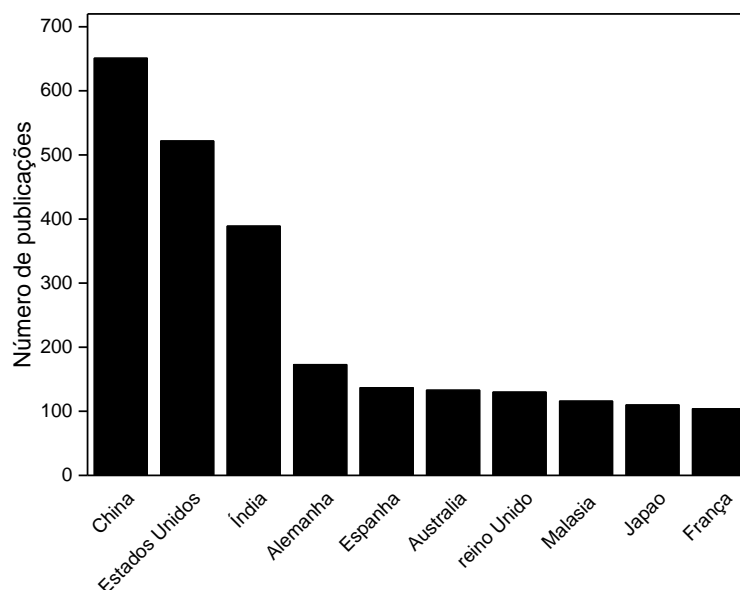
Na estratégia de busca “E3” foram encontrados 4.898 documentos, desse total, 3.691 corresponderam a publicações nas bases científicas, sendo 3.644 na Scopus e 47 na Scielo e 1.207 foram identificados nas bases patentárias, sendo 1.167 na base Derwent, 18 na INPI e 22 LATIPAT, respectivamente. Esses resultados mostram-se bastante satisfatórios evidenciando a relevância do tema para o desenvolvimento de pesquisas na área.

De acordo com a base de dados Scielo, os dados referentes ao número de publicações por país foram avaliados e os resultados mostram que apenas 9 países possuem registros de publicações. Do total de documentos recuperados (47), 19 foram publicados em português (40,426%), 15 em inglês (31,915%) e 13 em espanhol (27,660%), sendo a maioria (26) de origem brasileira, seguido da África do Sul (2), Chile (2), Colômbia (6), Espanha (2), Índia (2), México (2), Venezuela (2) e Argentina (1). Os registros obtidos contemplaram 41 diferentes

áreas do conhecimento, sendo o maior número de trabalhos (14) publicados nas áreas de Engenharias Multidisciplinar.

Na base de dados Scopus foram encontrados 3.644 artigos. A distribuição dessas publicações por países está apresentada na Figura 4-3. Observa-se que a maioria dos artigos foi de origem chinesa (651) enquanto 101 publicações foram de origem brasileira, colocando o Brasil na 12ª posição em números de publicações frente ao tema. As publicações nessa base de dados compreenderam 23 áreas do conhecimento, sendo a área de Ciência Ambiental contemplada com o maior número (2.334) de publicações.

Figura 4-3-Relação dos países com maior número de artigos publicados na base de dados Scopus que aplicaram o carvão ativado como substrato adsorvente ou meio filtrante de contaminantes de efluentes domésticos e industriais.



Fonte: O Autor, 2020.

Os resultados apresentados nas bases patentárias para esse mesmo conjunto de termos, também são apresentados na Tabela 4-1. Para a base de dados INPI, 18 registros foram recuperados e distribuídos de acordo com o Código Internacional de Patentes (IPC), sendo sete (7) classificados com o código C02F que abrange temas relacionados a tratamento de água, de águas residuais, de esgotos ou de lamas e lodos, os demais registros foram classificados nos códigos F23G (3), C22B (2), C01B (1), E03D (1), F22B (1), G03G (1), B03C (1), C10B (1). Esses resultados corroboram com a ideia de que o desenvolvimento de tecnologias que utilizam o carvão ativado no tratamento/remediação de efluentes está muito aquém do amplo campo

mercadológico existente no Brasil. O Quadro 4-2 apresenta a correlação dos códigos de patentes citados com as áreas de conhecimentos equivalentes de acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC), para a pesquisa feita na base de dados INPI.

Quadro 4-2- Correlação entre os códigos de Classificação Internacional de Patentes (IPC) e as áreas do conhecimento na base Instituto Nacional de Propriedade Intelectual (INPI) para aplicabilidade do carvão ativado como substrato adsorvente ou meio filtra

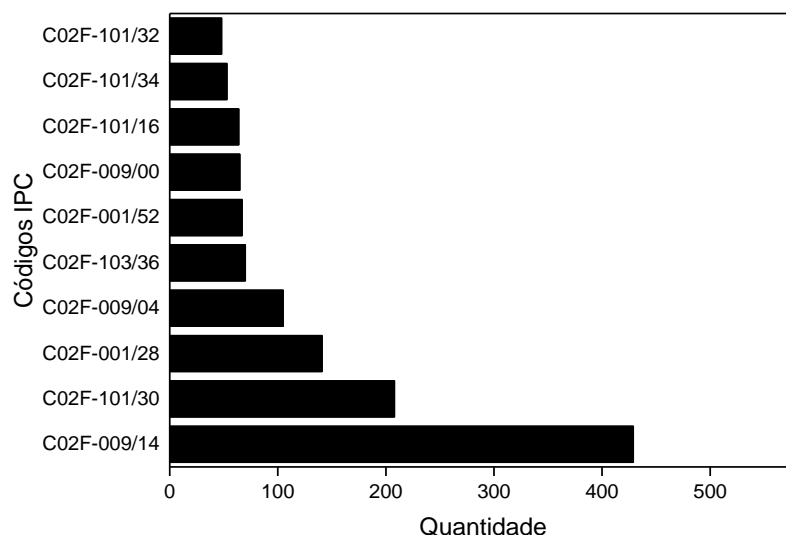
Código IPC	Áreas de conhecimento (INPI)
F23 (F23G)	Aparelhos de combustão; processos de combustão
C22 (C22B)	Metalurgia; ligas ferrosas ou não-ferrosas; tratamento de ligas ou de metais não-ferrosos
C01 (C01B)	Química inorgânica
E03 (E03D)	Abastecimento de água; sistemas de esgotos
F22 (F22B)	Geração de vapor
G03 (G03G)	Fotografia; cinematografia; técnicas análogas com ondas que não são ondas ópticas; eletrografia; holografia
B03 (B03C)	Separação de materiais sólidos utilizando líquidos ou mesas ou peneiras pneumáticas; separação magnética ou eletrostática de materiais sólidos dos materiais sólidos ou fluidos; separação por meio de campos elétricos de alta-tensão.
C10 (C10B)	Indústrias do petróleo, do gás ou do coque; gases técnicos contendo monóxido de carbono; combustíveis; lubrificantes; turfa

Fonte: O Autor, 2020.

Dos 22 documentos obtidos para a base de dados LATIPAT, a maioria refere-se a tecnologias destinadas ao tratamento de água, de acordo com os códigos IPC. Foram encontrados registros originários de sete países diferentes, sendo a maioria de origem brasileira. Esses resultados mostram que dentre os países da América Latina, o Brasil é o que apresenta maior potencial na aplicação/desenvolvimento de tecnologias na utilização de carvão ativado para fins de remediação, possivelmente, devido à larga e diversificada produção de resíduos vegetais gerados que servem como matéria prima para a produção de carvão ativado.

Para a base de dados Derwent dos 1.167 registros localizados, aproximadamente 90% foram classificados de acordo com o código C02, sendo diferenciados apenas pelos grupos a qual pertencem. Na Figura 4-4 é possível verificar de acordo com a classificação IPC os maiores números de publicações, 36,76%, foram classificados com o código C02F-009/14 e se referem ao tratamento em múltiplos estágios de água.

Figura 4-4 - Número de publicações de acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) para aplicabilidade do carvão ativado como substrato adsorvente ou meio filtrante de contaminantes de efluentes domésticos e industriais.



Fonte: O Autor, 2020.

O Quadro 4-3 apresenta a correlação dos códigos que foram citados na Figura 4-4 onde é possível verificar as dez maiores concentrações de documentos relacionados aos Código Internacional de Patentes (IPC) com as áreas de conhecimento correspondentes. Há ainda registros nos códigos C01, B01, A01 e A62 que tratam de tecnologias desenvolvidas nas áreas de química inorgânica e de processos ou aparelhos físicos ou químicos em geral, agricultura e salvamento e combate ao fogo, respectivamente.

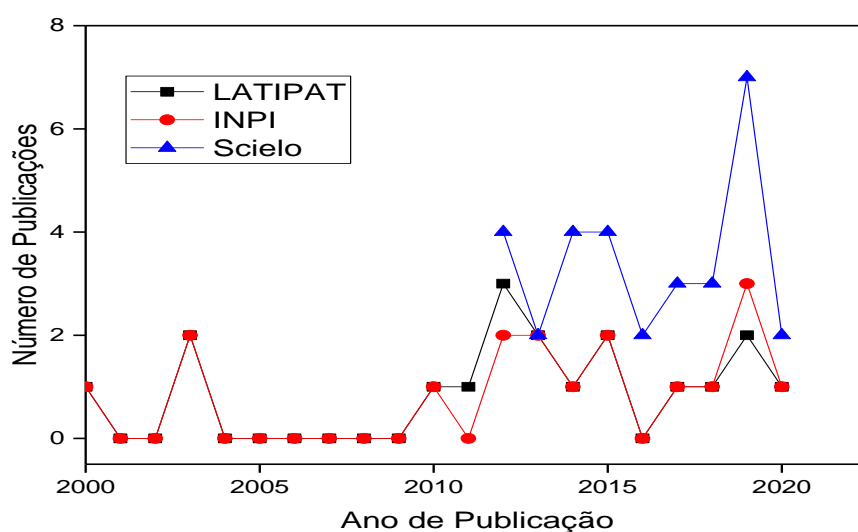
Quadro 4-3- Correlação entre os códigos de Classificação Internacional de Patentes (IPC) e as áreas de conhecimento, para os dados obtidos na base Derwent para aplicabilidade do carvão ativado como substrato adsorvente ou meio filtrante de contaminantes.

Código IPC	Áreas Tecnológicas
C02F-009 (C02F-009/00, C02F-009/04, C02F-009/14)	Tratamento em múltiplos estágios de água, águas residuais ou esgotos
C02F-001 (C02F-001/28, C02F-001/52)	Tipo de tratamento de água, águas residuais, ou de esgotos
C02F-103 (C02F-103/36)	Natureza da água, água residual, esgoto ou lodo a ser tratado
C02F-101 (C02F-101/30, C02F-101/32, C02F-101/34, C02F-101/52)	Natureza do contaminante

Fonte: O Autor, 2020.

A Figura 4-5 apresenta a correlação entre a quantidade de trabalhos científicos e tecnológicos desenvolvidos nas bases Scielo, INPI, LATIPAT em função do tempo. Esse estudo permite avaliar o interesse de pesquisadores no desenvolvimento de documentos que abordem a utilização do carvão ativo no tratamento de efluentes no Brasil e na América Latina. De modo geral, é possível observar que não há uma tendência de crescimento em publicações relacionadas ao tema para estas bases. De acordo com os dados recuperados para as bases patentárias é possível observar que, embora a base LATIPAT compreenda uma área maior que a INPI, elas apresentam o mesmo comportamento, reforçando assim, a afirmativa de que o potencial de mercado no Brasil é o maior da América Latina. O número de artigos científicos é superior ao número de invenções.

Figura 4-5- Relação das publicações de documentos em função de tempo para as bases Scielo, INPI e LATIPAT.



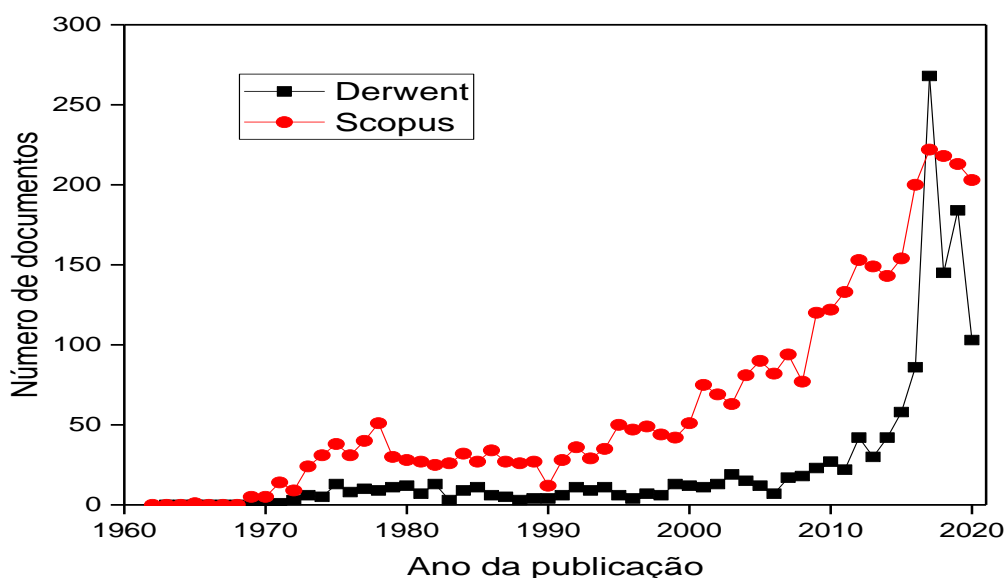
Fonte: O Autor, 2020.

Na Figura 4-6 é apresentada a correlação da quantidade de trabalhos científicos e tecnológicos obtidos nas bases Scopus e Derwent através da estratégia de busca E3. Dos dados recuperados é possível observar um crescimento contínuo no desenvolvimento de registros que tratam da aplicação do carvão ativado na remediação de efluentes com o passar dos anos.

Esses resultados podem ser justificados, principalmente, pelos inúmeros esforços dedicados à proposta de desenvolvimento de sistemas de tratamento que utilizam carvão ativado como agente de remediação de contaminantes nocivos à saúde, presentes em efluentes cada vez

mais volumosos e com composição diversificada. E são impulsionados por características apresentadas por esses materiais, como: alta resistência à abrasão, alta estabilidade térmica e pequenos diâmetros de poros, o que resulta em maior área de superfície e conseqüentemente em um material com maior eficiência e baixa seletividade, sendo a maneira mais adequada e fácil na remoção de micropoluentes de águas residuais. Além disso, esses materiais são abundantes, baratos e não tóxicos. A busca de matéria prima alternativa aos carvões ativados (CA) comerciais também ajudam a explicar o aumento no número de publicações (ACEVEDO, et. al., 2015; KAUSAR, et. al., 2018, WONG, et. al., 2018).

Figura 4-6 - Relação das publicações de documentos em função de tempo para as bases Scopus e Derwent.



Fonte: O Autor, 2020.

Os trabalhos que utilizam a propriedade adsorptiva do carvão ativado para o tratamento de efluentes foram avaliados através da estratégia de busca E4. Foram resgatados um total de 2.275 trabalhos, desse total 2.003 referem-se a trabalhos científicos e 272 a dados tecnológicos.

Posteriormente, o refinamento se deu avaliando os registros existentes para remoção de classes de contaminantes específicas, considerando que a presença desses poluentes no meio ambiente representa um risco ambiental, uma vez que alguns deles podem ter efeitos nocivos nos ambientes aquáticos, bem como na fertilidade animal. De forma geral os resultados mostraram que apenas as buscas relacionadas à adsorção de corantes, metais pesados e fármacos

apresentaram registros de patentes, conforme indicados no Quadro 4-2. Entretanto, foram encontrados registros de artigos publicados para todas as classes de contaminantes pesquisadas. O Quadro 4-4 mostra alguns autores que mais publicaram acerca da temática e as classes de contaminantes em que foram publicados de acordo com os dados recuperados na base Scopus.

Quadro 4-4– Relação dos autores e das áreas de conhecimento com maior concentração de dados recuperados na base de dados Scopus referentes às estratégias de buscas E5, E6, E7, E8, e E9 que tratam da temática de tratamento de efluentes através da adsorção.

Estratégias de Buscas	Contaminantes	Autores	Área de Conhecimentos
E5	Metais Pesados	Aziz, H. A. (3) Beszedits, S. (3) Netzer, A. (3) Rajagopal, C. (3)	Ciência Ambiental (112) Química (45)
E6	Corantes	Mckay, G. (17) Kannan, N. (12) Lima, E. C. (10) Calvete, T. (6) Machado, F. M. (6)	Ciência Ambiental (238) Engenharia Química (124)
E7	Hormônio	Bressy, A. (2) Caupos, E. (2) Chabbo, G. (2) Coquet, Y. (2)	Ciência Ambiental (13) Química (4)
E8	Fármacos/ Drogas/ Medicamento	Jekel, M. (15) Ruhl, A. S. (10) Sperlich, A. (10) Zietzschmann, F. (9)	Ciência Ambiental (206) Química (43)
E9	Antibióticos/ Antifúngicos	Fatta-Kassinos, D. (3) Azami, H. (2) Calisto, V. (2) Esteves, V. I. (2)	Ciência Ambiental (29) Química (9)

Fonte: O Autor, 2020.

4.4 Conclusão

Através do levantamento realizado nas bases científicas e tecnológicas pesquisadas, foi possível observar o crescente interesse no desenvolvimento de tecnologias que utilizam o carvão ativado, em diversas áreas do conhecimento. Os registros recuperados que relacionam a utilização de carvão ativado em processos de remediação de efluentes correspondem a apenas

2,5%, aproximadamente, do total de documentos (artigos/patentes) encontrados para a utilização de carvão sem finalidade definida (Busca E1). Embora, em termos percentuais, a busca para o tema tenha baixa representatividade, em valores absolutos, o número de documentos recuperados é bastante representativo, 4.898, no total. Em termos científicos, o Brasil é 12º país que mais publica na base de dados Scopus e o líder em publicações na base de dados Scielo, esses dados, embora relevantes, mostram que o desempenho da produção científica brasileira sobre o tema ainda é modesto, ficando aquém de países como Espanha, Índia e França. Tratando dos dados recuperados nas bases patentárias, foram registradas 18 patentes na base INPI e 22 na base LATIPAT, sendo esses números relativamente baixos, ficando muito aquém em relação ao vasto campo de utilização de carvão ativado. A maioria das patentes brasileiras foram classificadas com o código C02F, que se referem à aplicação do carvão em tratamentos de água. Na base de dados Derwent 1.167 documentos foram recuperados, sendo a maioria predominantemente classificados com o código C02F (“Treatment of Water, Waste Water, Sewage, or Sludge”). Observou-se ainda um crescimento exponencial nos últimos anos da produção de documentos nessa área, o que indica a viabilidade de desenvolvimento de produções científicas e tecnologias com esse material.

4.5 Perspectivas atuais e futuras

O carvão ativado, amplamente empregado em tratamento de águas, proporciona um elevado número de resultados provenientes das buscas em bases patentárias e também em bases de artigos científicos. Devido à crescente preocupação existente com a qualidade da água, assim como os resultados satisfatórios provenientes do uso do carvão em efluentes, as pesquisas acerca desta temática continuam em ascensão, conforme indica o presente estudo.

Espera-se que no futuro os estudos com carvão ativado continuem atraindo o interesse da comunidade científica com o número de patentes crescendo, mesmo que provavelmente ainda em número mais discreto que o de publicações acadêmicas, visto que as atividades de patenteamento sequeciam as de desenvolvimento em bancada e aumentam através de seu maior desenvolvimento e ampliação para escala industrial.

4.6 Referências

ACEVEDO, B., et al., Properties and performance of mesoporous activated carbons from scrap tyres, bituminous wastes and coal, **Fuel**, v. 151, p. 83-90, 2015.

AGHDASINIA, H., ASIABI, H. R. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) by Iranian natural clays from aqueous solutions: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Environmental Earth Sciences**, v. 77, p. 1-14, 2018.

AHMED, J. M. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solution using activated carbons: Review. **Journal of Environmental Management**, v.190, p. 274-282, 2017.

AJALA, O. J., NWOSU, F. O., AHMED, R. K. Adsorption of atrazine from aqueous solution using unmodified and modified bentonite clays. **Applied Water Science**, v. 8, p. 1-11, 2018.

BANSAL, R.C., GOYAL, M. Activated Carbon Adsorption. **CRC press**, 2005.

BENSTOEM, F. et al. Elimination of micropollutants by activated carbon produced from fibers taken from wastewater screenings using hydrothermal carbonization. **Journal of Environmental Management**, v.211, p.278-286, 2018.

BHATNAGAR, A. et al. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 499–511, 2013.

BORGES, R. M., et. al. Use of granular activated carbon filters associated with microorganisms to remove pharmaceuticals in drinking water treatment. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, 2016.

CARDONA, E. D. et al., Oxygen scavengers impregnated in porous activated carbon matrix for food and beverage packaging applications. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, v. 28, p.63-78, 2012.

CHAARI, I., et al., Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. **Journal of Molecular Structure**, v. 1179, p. 672-677, 2019.

CHEN, C., ZHOU, W., LIN, D. Sorption characteristics of N-nitrosodimethylamine onto biochar from aqueous solution. **Bioresource technology**, v.179, p. 359 -366, 2015.

CHEREMISINOFF, P.N., ANGELO, C.M. Carbon adsorption applications. **Carbon Adsorption Handbook**, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, MI, 1980.

CORREIA, J., et al. Adsorbents made from textile scraps: preparation, characterization and application for removal of reactive dye. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v.20, p.839-853, 2018.

DE FRANCO, M. A. E., et al., Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. **Journal of Cleaner Production**, v.181, p.145-154, 2018.

DEL CURTO, B., TARSINI, P., CIGADA, A. Development of a photocatalytic filter to control indoor air quality. **Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials**, v. 14, p. e496-e501, 2016.

ESMAEELI, F., GORBANIAN, S. A., MOAZEZI, N. Removal of Estradiol Valerate and Progesterone using Powdered and Granular Activated Carbon from Aqueous Solutions. **International Journal of Environmental Research**, v.11, p.695-705, 2017.

FERROSO, F. Dye removal from aqueous solution using coal fly ash for continuous flow adsorption. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v, 17, p.1907-1915, 2015.

GAO, Y., et. al., Highly efficient removal of nitrogen and phosphorus in an electrolysis-integrated horizontal subsurface-flow constructed wetland amended with biochar. **Water Research**, v.139, p.301-310, 2018.

GHAFFAR, A. et. al. Effect of biochar aging on surface characteristics and adsorption behavior of dialkyl phthalates. **Environmental pollution**, v. 206, p.502-509, 2015.

GHATI, S. K., SULAIMAN, I. D., ABDULLA, N. I. Adsorption of congo red dye from aqueous solution onto natural and modified bauxite clays. **Baghdad Science Journal**, v, 14, p.167-180, 2017.

HAO, J. et. al. Bio-templated fabrication of three-dimensional network activated carbons derived from mycelium pellets for supercapacitor applications. **Scientific Reports**, v. 8, 2018.

HONG, M., et. al., Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 363-372, 2019.

JI, J., et. al. Multiple response optimization for high efficiency energy saving treatment of rhodamine B wastewater in a three-dimensional electrochemical reactor. **Journal of Environmental Management**, v.218, p.300-308, 2018.

JI, J., et. al. Multiple response optimization for high efficiency energy saving treatment of rhodamine B wastewater in a three-dimensional electrochemical reactor. **Journal of Environmental Management**, v.218, p.300-308, 2018.

KARRI, R. R. et. al., Process optimization and adsorption modeling using activated carbon derived from palm oil kernel shell for Zn (II) disposal from the aqueous environment using differential evolution embedded neural network. **Journal of Molecular Liquids**, v. 265, p. 592-602, 2018.

KAUSAR, A., et. al., Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v.256, p.395-407, 2018.

KIMBELL, L.K., et. al. Biosolids-Derived Biochar for Triclosan Removal from Wastewater. **Environmental Engineering Science**, v.35, p.513-524, 2018.

KULBIR, S., ABDULLAHI, W.S., CHHOTU, R. Review paper: Removal of heavy metals by adsorption using agricultural based residue: A review. **Research Journal of Chemistry and Environment**, v.22, p.65-74, 2018.

- LAM, S.S., et. al., Pyrolysis production of fruit peel biochar for potential use in treatment of palm oil mill effluent. **Journal of Environmental Management**. v.213, p.74, 2018.
- LIANG, X. et. al. Sorption of metal cations on layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 433, p. 122–131, 2013.
- MA, D., et. al., Evaluation of the removal of antiestrogens and antiandrogens via ozone and granular activated carbon using bioassay and fluorescent spectroscopy. **Chemosphere**, v.153, p.346-355, 2016.
- MÁRQUEZ-MONTESINO, et.al., Carbón activado de semillas de tomate para adsorción de vapores de amoniaco, benceno y gasolina. **Ingeniería Mecánica**, v. 16. p. 83-90, 2013.
- MELO, L. C. A.et. al., Influence of pyrolysis temperature on cadmium and zinc sorption capacity of sugar cane straw-derived biochar. **BioResources**, v.8, p.4992-5004, 2013.
- MOGOLODI, D., NOMNGONGO, P. N. Application of activated carbon-decorated polyacrylonitrile nanofibers as an adsorbent in dispersive solid-phase extraction of fluoroquinolones from wastewater. **Journal of Pharmaceutical Analysis**, v.9, p. 117-126, 2019.
- MOHAN, D., PITTAMAN JR, C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. **Journal of Hazardous Materials**. v. 142, p.1-53, 2007.
- MOHAN, D., PITTAMAN JR, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**.v.137, p.762-811, 2006.
- NAVEA, J. G., et. al., Water Adsorption Isotherms on Fly Ash from Several Sources. **Langmuir**, v. 33, p.10161-10171, 2017.
- NORTON, G. J. et. al. Physical Measures to Reduce Exposure to Tap Water—Associated Nontuberculous Mycobacteria. **Frontiers in Public Health**, v.8, 2020.
- NURE, J. F., COD and colour removal from molasses spent wash using activated carbon produced from bagasse fly ash of Matahara sugar factory, Oromiya region, Ethiopia. **Water SA**, v. 43, 2017.
- OLADIPO, A. A., IFEBAJO, A. O. Highly efficient magnetic chicken bone biochar for removal of tetracycline and fluorescent dye from wastewater: Two-stage adsorber analysis. **Journal of Environmental Management**, v.209, p.9-16, 2018.
- OLATUNJI, M. A., et. al., Remediation of ¹³⁷Cs radionuclide in nuclear waste effluents by polymer composite: adsorption kinetics, isotherms and gamma irradiation studies. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.316, p.933-945, 2018.
- OLIVEIRA, G., et. al., Paper pulp-based adsorbents for the removal of pharmaceuticals from wastewater: A novel approach towards diversification. **Science of the Environment**, v.361-6322, p.1018-1028, 2018.

OMER, O. S., et. al. Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, p. 615- 623, 2018.

OSINTSEV, K.V. Operation Principles of Control Process of Heat Generation and Activation Kyrgyz Coals on CHP. International Multi-Conference on Industrial Engineering and Modern Technologies, FarEastCon 2018.

PAULUS, G. K. et. al. The, impact of on-site hospital wastewater **treatment** on the downstream communal wastewater system in terms of antibiotics and antibiotic resistance genes. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v.222, p. 635-644, 2019.

POLLONI-SILVA, J., et. al., Remediation efficiency of three treatments on water polluted with endocrine disruptors: Assessment by means of in vitro techniques. **Chemosphere**, v.173, p. 267-274, 2017.

PONCE-ROBLES, I. et. al. WWTP effluent quality improvement for agricultural reuse using an autonomous prototype. **Water (Switzerland)**, v.12, 2020.

PURIO, M. A. C., A system for reducing third-hand smoke. TENCON 2015 - 2015 IEEE Region 10 Conference, 2015.

QIAN. L., CHEN, B. Dual role of biochars as adsorbents for aluminum: the effects of oxygen-containing organic components and the scattering of silicate particles. **Environmental science & technology**, v. 47, p. 8759 -68, 2013.

SANTOS, A. M., KNISS, C. T., QUONIAM, L., MACCARI, E. A. (2018). Ferramentas e Bases de Dados open science para pesquisa em inovação. *Revista de Negócios*, 22(1), 61–73.

SATILMIS B., BUDD P. M. Selective dye adsorption by chemically-modified and thermally-treated polymers of intrinsic microporosity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 492, p. 81-91, 2017.

SEWU, D. D., BOAHYE, P., WOO, S.H. Highly efficient adsorption of cationic dye by biochar produced with Korean cabbage waste. **Bioresource technology**, v. 224, p. 206-213, 2016.

SILVA, M. N. C., Evaluation of hierarchy of cyanotoxin removal by adsorption onto granular activated carbon. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, 2017.

SINGH, V., SRIVASTAVA, V. C. Self-engineered iron oxide nanoparticle incorporated on mesoporous biochar derived from textile mill sludge for the removal of an emerging pharmaceutical pollutant. **Environmental Pollution**, v. 259, 2020.

SMITH, K.M. et. al. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. **Water Research**, v. 43, p. 2569-2594, 2009.

SUGANYA, S., SENTHIL KUMAR, P. Kinetic and thermodynamic analysis for the redemption of effluents containing Solochrome Black T onto powdered activated carbon: A validation of new solid-liquid phase equilibrium model. **Journal of Molecular Liquids**, v. 259, p. 88-101, 2018.

TAHERAN, M. et al., Adsorption study of environmentally relevant concentrations of chlortetracycline on pinewood biochar. **Science of the total environment**, v. 571, p.772-777, 2016.

TATLIER, M., MUNZ, G., HENNINGER, S. K. Relation of water adsorption capacities of zeolites with their structural properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.264, p.70-75, 2018.

TEOH, R. effects of hardwood biochar on methane production, fermentation characteristics, and the rumen microbiota using rumen simulation. **Front. Microbiol.**, v.10, 2019.

TEOW, Y.H., NORDIN, N.I., MOHAMMAD, A.W. Green synthesis of palm oil mill effluent-based graphenic adsorbent for the treatment of dye-contaminated wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 2, p.1-11, 2018.

TEOW, Y.H., NORDIN, N.I., MOHAMMAD, A.W. Green synthesis of palm oil mill effluent-based graphenic adsorbent for the treatment of dye-contaminated wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 2, p.1-11, 2018.

TRAN, H. N., YOU, S., CHAO, H. Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar. **Waste Management & Research**, v.34, p.129-138, 2015.

VIEIRA, L.H.S., et. al., Strategic design of magnetic carbonaceous nanocomposites and its application as multifunctional adsorbent. **Carbon**, v.161, p-758-771, 2020.

WANG, S., et al., Enhanced adsorption of ionizable antibiotics on activated carbon fiber under electrochemical assistance in continuous-flow modes. **Water Research**, v.134, p. 162-169, 2018.

WONG, S. et al. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 361-375, 2018.

ZHAN, L. & CHEN, M. The improvement effects of different treatment methods of soil wastewater washing on environmental pollution. **Water (Switzerland)**, v.12, 2020.

ZHANG, H., et. al., Hollow porous organic polymer: High-performance adsorption for organic dye in aqueous solution. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v.55, p.1329-1337, 2017.

ZHAO, L., et al., Quantifying the fate and risk assessment of different antibiotics during wastewater treatment using a Monte Carlo simulation. **Journal of Cleaner Production**, v.168, p. 626-631, 2017.

CAPITULO 5

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DO
CARVÃO ATIVADO COMERCIAL NA REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO
EM MEIO AQUOSO**

RESUMO

A adsorção mostra ser uma das técnicas mais adequada e fácil na remoção de poluentes (inorgânicos e orgânicos) presentes em águas residuais. Devido à sua elevada área superficial e porosidade, o carvão ativado (CA) é usualmente utilizado nesses processos. Neste sentido, o presente trabalho pretende avaliar as características físicas e químicas do CA verificando a influência desses parâmetros na eficiência do processo de adsorção do Azul de Metileno (AM) presente em soluções aquosas. Para este fim, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios x (DR-X), ponto de carga zero, pH (PCZ), área superficial específica e volume de poros. Para os estudos de adsorção testes cinéticos e de isothermas, com ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich, foram realizados. Os resultados mostraram que cinética de adsorção foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem e a isoterma de adsorção foi bem definida pela isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção em monocamada do adsorvente selecionado para o corante AM foi de 24 mg /g a 30°C, o que representa grande potencial de remoção de corante orgânico da solução aquosa.

5.1 Introdução

Diversas indústrias, como a de papel, plástico, couro, têxtil, cosmético e alimentícia, produzem águas residuais contaminadas com corantes. Uma vez descartado de forma irregular, essas substâncias, danificam o ecossistema aquático e ameaçam a saúde humana devido as suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas (SASHIN ; AKSU, 2017).

A busca por técnicas eficazes no tratamento de águas residuais contendo corantes tem atraído muita atenção nos últimos anos, tais como métodos eletroquímicos (SANTOS, et al., 2020), reação de Fenton (TAVARES, et al., 2020) entre outros. Dentre a ampla gama de métodos químicos e físicos destinados para este fim, o processo de adsorção tem sido citado como a ferramenta de separação mais prevalente (SHARMA et al., 2013; HOSSEINZADEH, 2016).

Este processo fornece uma alternativa atraente para o tratamento de águas contaminadas, por apresentar algumas vantagens importantes quando comparadas com outras técnicas, como: remoção de uma ampla classe de contaminantes químicos, especialmente aqueles que são pouco afetados pelos tratamentos convencionais, alta flexibilidade, simplicidade de design, baixo custo, insensibilidade a poluentes tóxicos, facilidade de operação e não produção de substâncias nocivas (YAGUB et al., 2014). Porém, a principal vantagem da adsorção é a possibilidade de reciclagem do material adsorvente, levando-o ao reuso eficiente em vários ciclos e acarretando, por consequência, em uma baixa geração de resíduos (PAL et al., 2012).

A natureza desses materiais é bastante diversificada, e dentre os mais comumente utilizados, o carvão ativado é considerado um excelente adsorvente (SASHIN; AKSU, 2017) devido a sua natureza porosa e a grande área de superfície características, que permitem a remoção de uma ampla classe de contaminantes, e em especial os corantes (AGUIAR, et al., 2016).

Portanto, o objetivo deste estudo foi obter informações sobre as características físico-químicas do CA determinadas através da adsorção-dessorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), análise de grupo funcional de superfície por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Ademais, foi avaliado o potencial de adsorção do AM no CA em questão a partir da cinética e isoterma de adsorção, que foram investigadas a fim de se compreender o mecanismo adsorptivo governante.

5.2 Materiais e Métodos

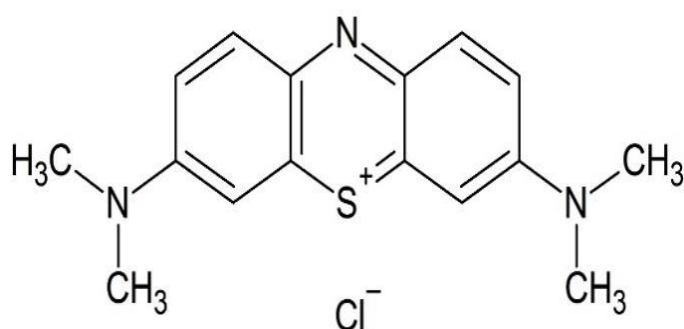
5.2.1 Adsorvente

O material adsorvente utilizado neste trabalho foi o carvão ativado oriundo do dendê obtido comercialmente da indústria Pelegrini Carbon Ltda. O material foi triturado e peneirado em partículas com diâmetros que variavam entre 0,297-0,42 mm.

5.2.2 Adsorbato

O corante catiônico, azul de metileno (AM), usado como adsorbato neste trabalho, foi obtido comercialmente da Synth Brasil e utilizado sem purificação prévia. O composto possui fórmula e peso molecular iguais a $C_{16}H_{18}N_3SCl$ e $319,85 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente, e sua estrutura química é mostrada na Figura 5-1.

Figura 5-1 -Estrutura do corante azul de metileno.



Fonte: SPAGNOLI et al., 2017.

5.3 Caracterização das Propriedades Físicas e Químicas do CA

Para a caracterização física e química do CA foram empregadas as técnicas de adsorção/dessorção de N_2 à 77 K, ponto de carga zero (pH_{PCZ}), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

5.3.1 Análise textural por adsorção/dessorção de N_2 à 77 K

A análise textural por meio da adsorção/dessorção de N_2 realizada no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat), teve como objetivo obter informações sobre a área

superficial, volume e diâmetro dos poros do carvão ativado utilizado neste trabalho. Essa análise foi realizada por meio do equipamento ASAP 2020, marca Micromeritics. Primeiramente, a amostra de adsorvente foi pré-tratada a 120 °C por 24 h para eliminação de água aderida em sua superfície. Posteriormente, foi pesado, aproximadamente, 0,20 g do adsorvente pré-tratado e esse foi submetido a uma corrente de N₂. Logo, foi realizada a medição de adsorção/dessorção de N₂ na temperatura do nitrogênio líquido (77K).

5.3.2 Difração de raios X (DRX)

Para caracterização dos materiais com o uso da difração de raios X, realizadas no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano), foi utilizado o método do pó, com equipamento Schimadzu, modelo XRD 7000, radiação CuK α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), 30 kV e 30 mA, a faixa de varredura (2θ) foi de 3-90° e velocidade de exposição de 2°/min. As amostras foram previamente peneiradas, para obtenção de partículas uniformes, e colocadas em porta-amostras de vidro.

5.3.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais na superfície de carvão foram examinados por um espectrofotômetro de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR) Thermo Scientific Smart OMNI-Sampler Nicolet iS10. Os espectros foram obtidos na região 4000-400 cm⁻¹. As amostras foram preparadas por mistura com KBr a aproximadamente 0,1% em peso e prensadas num grânulo utilizando um dispositivo mecânico. Essas foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Nanosistemas Carreadores de Substâncias Ativas (TecNano).

5.3.4 Avaliação de carga de ponto zero (pH_{zpc})

A química da superfície do CA foi avaliada pela determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) com base no método usado por NETHAJI et al. (2010). Neste método, 50 mL de solução de NaCl (0,01 M) foram colocados em erlenmeyers de 125 mL e o pH da solução ajustado para um valor entre 2 e 12 pela adição de solução de 0,1 M de HCl ou 0,1 M de NaOH, em seguida, 0,15 g de amostra de CA foi adicionado. A suspensão foi então agitada com velocidade 150 rpm por 48 h. O pH final foi medido e os resultados foram plotados em termos do ΔpH (pH final - pH inicial) versus o pH final.

5.3.5 Microscopia Eletronica de Varredura

As imagens de MEV foram obtidas através do Laboratório Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) em um microscópio modelo JSM – 6610, Jeol, Tokyo, Japan, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging. Todas as imagens foram feitas em uma voltagem de 3.0 kV.

5.4 Estudos de Adsorção

Os estudos de adsorção foram realizados adicionando-se 0,2g de adsorvente em erlemeyrers de 125 mL contendo 100 mL de soluções de AM em condições que variavam de acordo com a análise realizada. Os ensaios foram realizados em batelada, utilizando uma mesa agitadora com velocidade de agitação de 150 rpm em uma temperatura de 30°C. A capacidade de adsorção dos adsorventes (q) foi calculada através da Equação (1).

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Onde: C_0 e C_e são valores das concentrações em mg/L no início e após os testes de adsorção, m é a massa em g de adsorvente e V o volume em L do adsorbato.

5.4.1 Influência do pH

Realizou-se o estudo da influência do pH, de modo a se identificar o melhor valor para a realização dos ensaios de adsorção. Para isso, 0,2 g de adsorvente foram colocados em contato com 100 mL de uma solução de AM (100 mg/L) em diferentes pHs (3, 5, 7, 9,11 e 13) sob uma velocidade de 150 rpm durante 24 horas. O ajuste de pH foi realizado utilizando soluções de H_2SO_4 e NaOH.

5.4.2 Cinética de adsorção

No estudo cinético, os experimentos de adsorção foram realizados adicionando 0,2g de adsorvente em 100 mL de solução aquosa de AM na concentração de 100 mg / L com o valor do pH inicial ajustado em seu ótimo (conforme o item 5.4.1). A concentração de AM nas soluções foi analisada em intervalos regulares e os dados experimentais aplicados aos modelos

de pseudo-primeira ordem, Eq. (2) (YUH-SHAN, 2004) e de pseudo-segunda ordem, Eq. (3) (HO; MCKAY, 1999).

$$qt = q_e (1 - e^{-K_1.t}) \quad (2)$$

$$qt = \frac{k_2.t.q_e^2}{(1+k_2.t.q_e)} \quad (3)$$

onde, qt (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção em um tempo t qualquer, k_1 e k_2 são as constantes de taxa dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente em (min^{-1}) e ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e são os valores teóricos para a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e o tempo t (min).

5.4.3 Isotermas de adsorção

Experimentos com corante AM foram realizados para determinar as isotermas de adsorção. Para isso, massas iguais de 0,2 g de CA foram adicionadas a Erlenmeyer de 125 mL contendo 100 mL de soluções de corante com concentrações iniciais que variaram em um intervalo de 5–300 mg / L a 30°C. O tempo e pH foram ajustados conforme os itens 5.4.1 e 5.4.2. Os dados experimentais obtidos foram aplicados aos modelos de isotermas de Langmuir (Eq. (4)) e Freundlich (Eq. (5)).

$$q_e = \frac{C Q k}{1+(C K)} \quad (4)$$

$$q_e = K_f C^{1/n} \quad (5)$$

onde q_e é a proporção de adsorbato para adsorvente (mg g^{-1}), C é a concentração de equilíbrio de adsorbato em solução (mg L^{-1}), K e b são as constantes de Langmuir, n e K_f são as constantes de Freundlich.

5.4.4 Medições analíticas

As concentrações de corantes na solução foram medidas colorimetricamente usando um espectrofotômetro UV-Vis (tipo UV-3100 PC) da Shimadzu. No comprimento de onda corresponde a máxima absorvância do AM ($\lambda_{\text{max}} = 665\text{nm}$).

5.5 Resultados e Discussão

5.5.1 Caracterização do CA

5.5.1.1 Análise textural dos adsorventes

Os valores obtidos de área superficial específica, diâmetro médio de poros e volume total de poros são apresentados na Tabela 5-1.

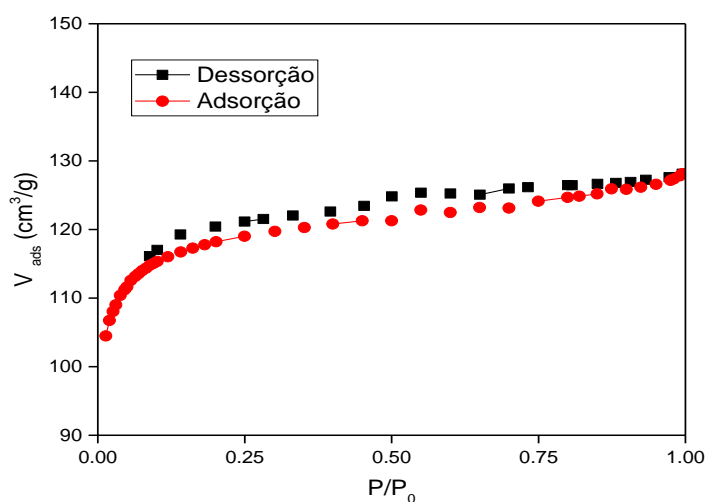
Tabela 5-1- Caracterização textural do CA.

Área superficial específica (m^2g^{-1})	451.99
Diâmetro médio de poros (Å)	17.41
Volume total de poros (cm^3g^{-1})	0.19

Fonte: O Autor, 2021.

Através dos resultados apresentados (Tabela 5-1), foi possível observar que o material possui uma área específica de $451\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, volume total dos poros de $0,19\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e um diâmetro médio de poros de $17,4\text{ Å}$ indicando características microporosas do material (SING et al., 1985). Na Figura 5-2 são representadas as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 à 77 K , do carvão ativado comercial.

Figura 5-2 -Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 à 77 K para o CA.

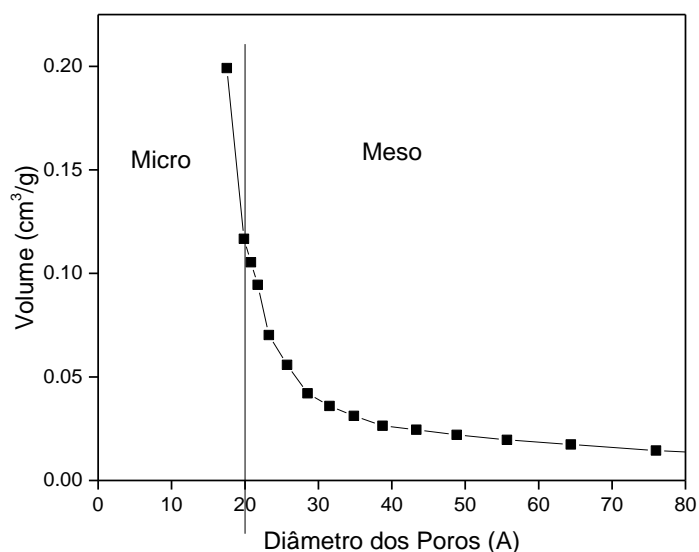


Fonte: O Autor, 2021.

De acordo com a Figura 5-2 observa-se que as isotermas apresentaram elevada adsorção de N_2 em baixas pressões relativas ($P/P_0 < 1$) e uma variação muito pequena na quantidade de N_2 adsorvido com o aumento da pressão (P/P_0), o que de acordo com Couto e colaboradores (2012) é típico para materiais microporosos.

Comparando a isoterma do CA obtida experimentalmente (Figura 5-2) com a classificação de isotermas propostas por Brunnauer e recomendada pela IUPAC (1982), observa-se que a isoterma representada na Figura 5-2 é do tipo I. Além disso, foi notada ainda a presença de uma pequena região de histerese que está associada à condensação capilar na estrutura porosa do CA e representa um indicativo da presença de mesoporos, que mesmo em menor quantidade, conforme mostrado na Figura 5-3 a seguir, são importantes no processo de adsorção de compostos de tamanhos moleculares maiores, sendo usado também como poros de transporte (SALES, et al., 2012).

Figura 5-3-Distribuição de tamanhos de poros do CA.



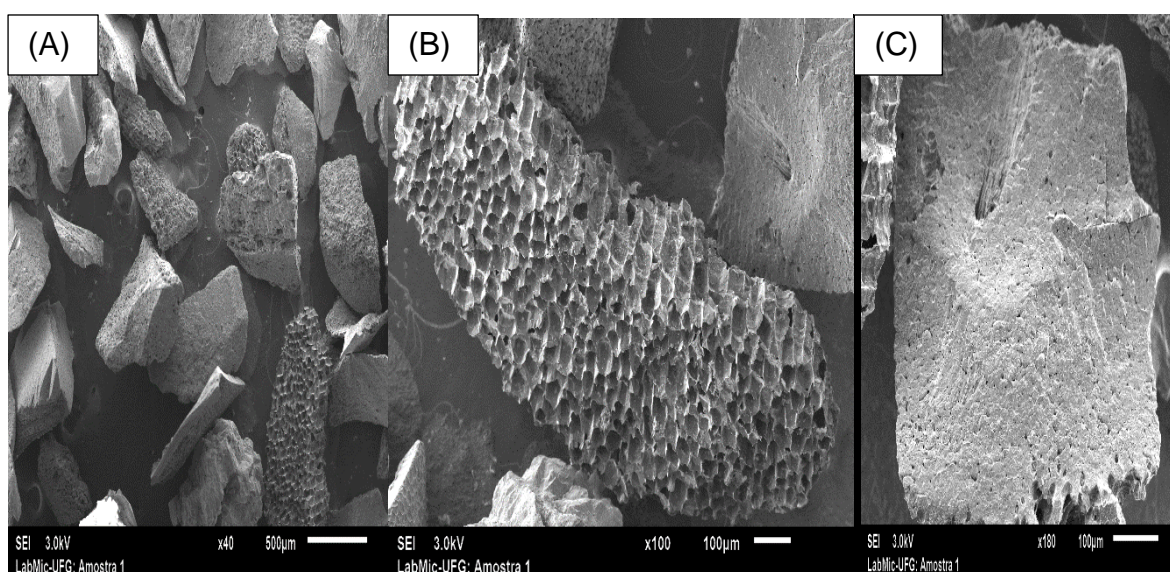
Fonte: O Autor, 2021.

5.5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A visualização da amostra por meio de microscopia eletrônica de varredura foi obtida em ampliações de 40x, 120x e 180x e são apresentadas na Figura 5-4. De acordo com a Figura 5-4 (A), pode-se notar que o material se distribui na forma de fragmentos poliédricos irregulares

ou laminados. Na Figura 5-4 (B), sob aumento de 120x, já possível identificar a presença de diversos poros distribuídos aleatoriamente sobre uma estrutura rugosa em forma de colméia, Por fim, na Figura 5-4 (C) nota-se, aumentado em 180x, a presença de microporos que não eram visíveis na figura anterior, provavelmente oriundos do processo de ativação usado neste carvão, e distribuídos sobre uma superfície escamosa. As micrografias então indicam alta eficiência do material, em função das características observadas, para aplicação como agente adsorvente.

Figura 5-4 - Microscopia eletrônica de varredura com os aumentos de 40x (A), 120x (B), e 180x (C) do Carvão Ativado bruto.

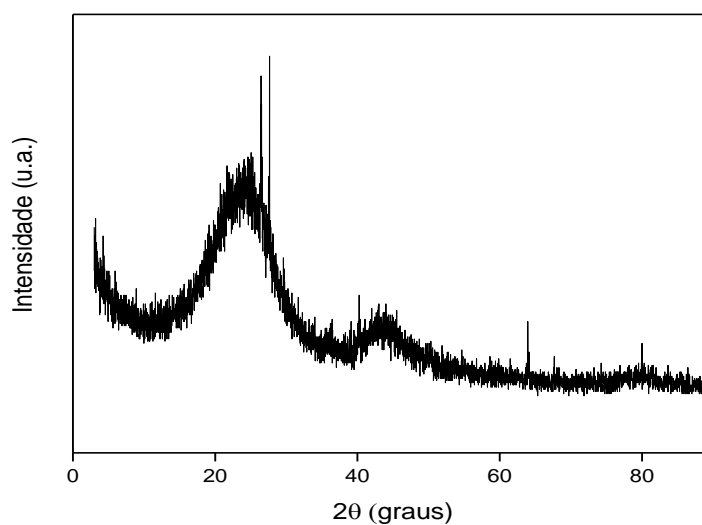


Fonte: O Autor, 2021.

5.5.1.3 DRX

O difratograma apresenta características de um material amorfo, com bandas em torno de $2\theta = 24,5^\circ$ e $2\theta = 42^\circ$, correspondendo à difração de (002) e (100), respectivamente, que são reflexos do tipo grafite (HADOUN et al. 2013; SUHAS et al. 2017) o que condiz com o fato de ser uma amostra de carvão ativado. Entretanto, é observado um pico em 26° , característico de quartzo, assim como outros picos menos intensos, que indicam a presença de domínios cristalinos presente na estrutura amorfa de CA. Este fato é importante para comprovar que a lixiviação, efetuada após o tratamento térmico, não foi eficiente para retirada dos resíduos cristalinos (LIU, et al., 2016).

Figura 5-5- Difratoograma de raio X do CA.

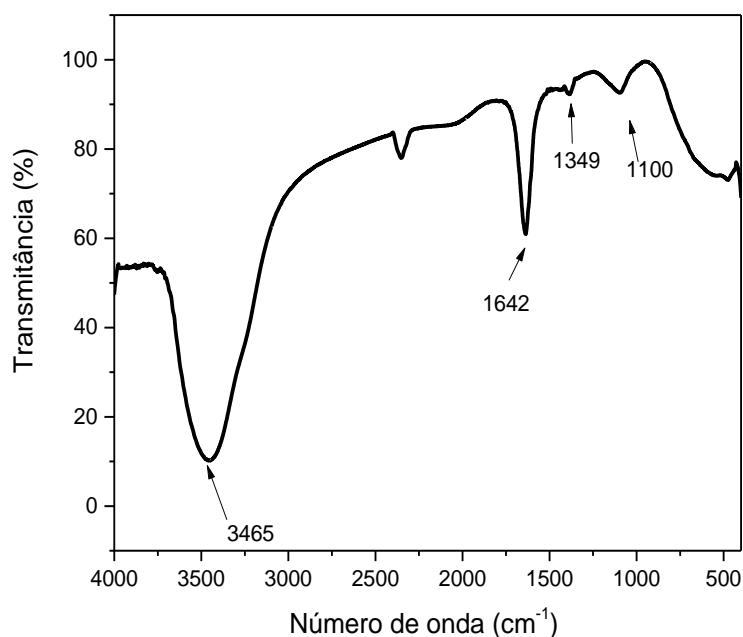


Fonte: O Autor, 2021.

5.5.1.4 FTIR

O espectro de FTIR da superfície do CA é mostrado na Figura 5-6. O resultado obtido indica a presença de grupos funcionais caracterizados por quatro bandas principais: 3465 cm^{-1} , atribuída ao estiramento do grupo -OH (HADJITTO, et al., 2014; RAJAPAKSHA, 2014) que pode estar relacionado com grandes quantidades de ácidos carboxílicos, derivados de ácidos carboxílicos e fenóis, além de certa quantidade de água adsorvida na estrutura do material (OLIVEIRA, et al, 2017), 1642 cm^{-1} representa uma banda característica de carbonila (SALEH, 2011) de grupamentos cetona e lactonas (ésteres cíclicos). Em 1349 cm^{-1} é notada ainda uma banda definida que pode ser atribuída à vibração de dobramento de moléculas de C-H, que ocorrem em abundância na matéria prima precursora do carvão, mas que reduzem durante seu processo de queima (BRITO, et al., 2019), ou estiramento assimétrico de C-O oriundos de éteres e ésteres aromáticos (QU, et al., 2010), 1100 corresponde à frequência de estiramento de ligações C-O em ácidos carboxílicos, éteres, álcoois ou fenóis, e na faixa próxima a 500 cm^{-1} há ainda a possibilidade de ocorrência de estiramentos C-C naturais da grafite (GAREZO; BAKTI, 2017).

Figura 5-6- Espectro de FT-IR do CA.

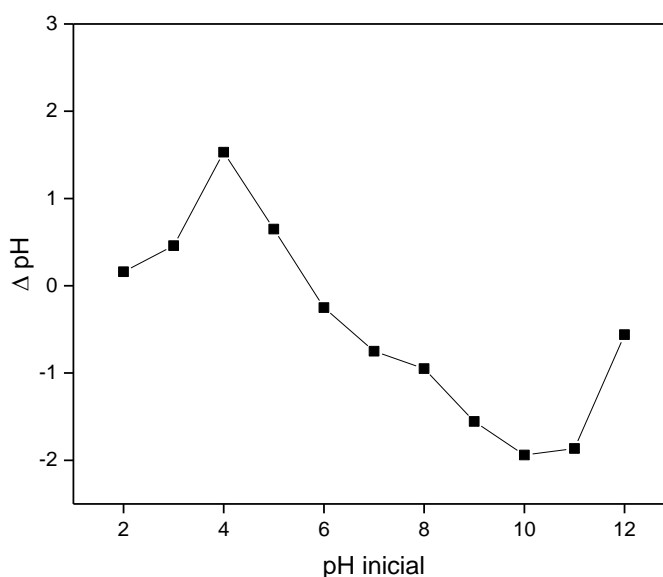


Fonte: O Autor, 2021.

5.5.1.5 $\text{pH}_{(\text{pcz})}$

Os resultados obtidos por meio dos ensaios para determinação do pH_{pcz} estão apresentados na Figura 5-7. De acordo com o gráfico, o valor correspondente de pH em que ΔpH tende a zero é de 5,9, esse resultado indica um equilíbrio de cargas na superfície do CA. Portanto, sob valores de pH menores que o pH_{pcz} , a superfície do material se tornará carregada positivamente, e em valores de pH maiores que o pH_{pcz} esta será convertida a cargas negativas. A determinação do pH_{pcz} é de extrema importância uma vez que garante um indicativo de aplicabilidade de um adsorvente para certos compostos em termos do caráter de carga eletroquímica destes. No caso da adsorção do AM (um corante catiônico), esta será favorecida quando utilizado um adsorvente com carga superficial negativa (MÜLLER, et al., 2018). Desse modo, aplicando o CA em questão, faz-se necessária a regulação do pH do meio em valores superiores à 5,9 de forma a garantir o caráter aniônico da superfície do material, tornando-o potencial adsorvente de AM.

Figura 5-7- Curva de pH (pcz) do CA.



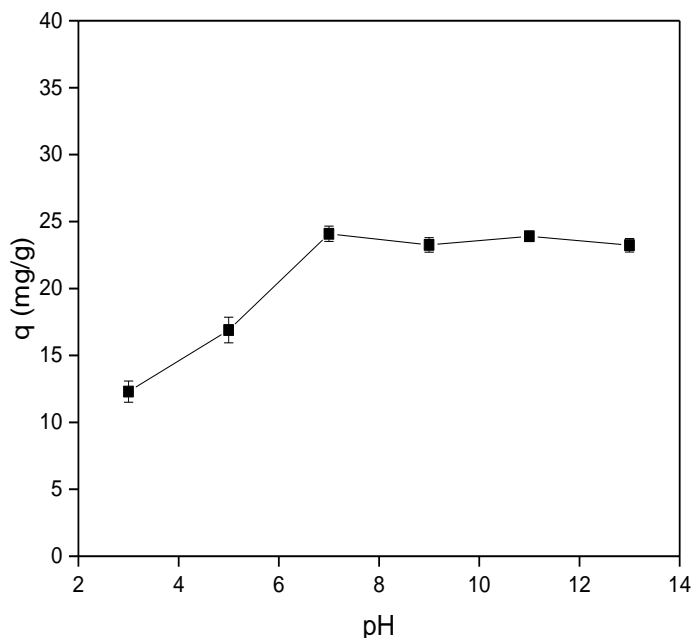
Fonte: O Autor, 2021.

5.5.2 Ensaio de Adsorção

5.5.2.1 Efeito do pH

Os dados da influência do pH na eficiência de adsorção estão apresentados na Figura 5-8. Através dos resultados pôde-se observar que a capacidade de adsorção do CA (q) aumenta (de 14 para 24 mg/g, aproximadamente) quando o pH da solução é aumentado de 3 para 13. Embora melhores resultados sejam obtidos em valores de pH elevado (7-13), em pH 7 foi observado um maior valor de q (24 mg/g) e em pH superiores ($\text{pH} > 7$) esse valor manteve-se praticamente constante. Esses resultados corroboram com ideia de que em baixo valores de pH a ocorrência de competição entre os íons H^+ extras presentes na solução com os cátions do corantes (AM^+) para os locais de adsorção reduzem a capacidade de adsorção do CA e que esse efeito inibitório (dos íons H^+ na adsorção de AM^+) seria diminuído com o aumento do pH da solução (HEIDARINEJAD et al., 2018; LI et al., 2018).

Figura 5-8 - Efeito do pH na adsorção do AM em CA comercial ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{CA} = 0,2\text{g}$, $t = 24 \text{ h}$, $V = 100 \text{ mL}$, $T = 30^\circ\text{C}$).



Fonte: O Autor, 2021.

As mudanças no pH do meio é um dos fatores mais importantes a serem investigados em um processo de adsorção, uma vez que o grau de ionização do adsorbato (no caso de poluentes ionizáveis) geralmente depende de sua constante de dissociação ácida (pK_a) e são fortemente afetados por essa variável. Com base na literatura, o pK_a do o AM é 3,8 (SPAGNOLI et al., 2017). Em valores de pH abaixo do valor de pK_a , o AM existe em sua forma gratuita; no entanto, acima desse valor ($pH > pK_a$), a forma dissociada, ou seja, AM^+ , domina a solução o que ajuda a explicar os resultados observados (ANGELA et al., 2018).

Além disso, a variação do pH da solução pode afetar as propriedades da superfície do adsorvente deixando-a positivamente carregada em pH abaixo de 5,9 que é o $pH_{(PCZ)}$ do CA ($pH < pH_{(PCZ)}$) (Figura 5-7) e negativamente carregada em pH superiores ($pH > pH_{(PCZ)}$) (KUMAR; JENA, 2017). Considerando a natureza catiônica do AM nestas condições, pode-se inferir que a quantidade de adsorção foi menor em pH inferior a 5,9 devido à repulsão eletrostática entre os íons AM e a superfície do CA carregada positivamente. Em contraste, ao aumentar o pH da solução da solução, devido ao ganho de uma carga negativa na superfície do adsorvente há um aumento na atração eletrostática entre o adsorvente carregado negativamente

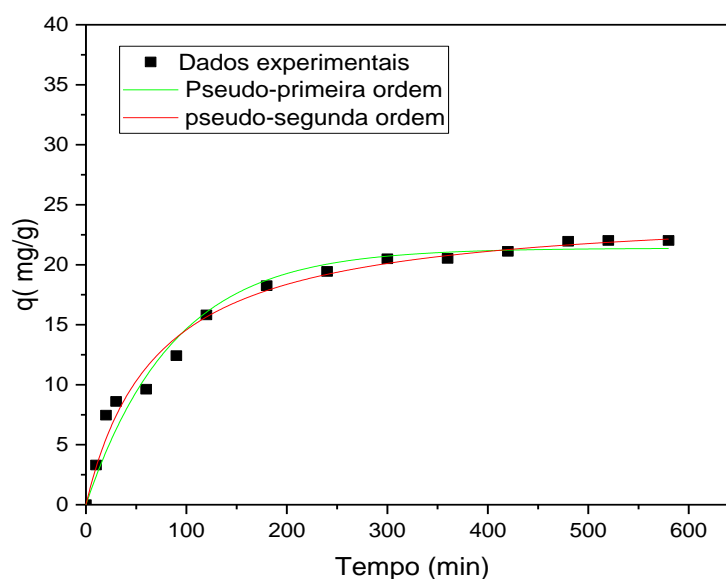
e o AM carregado positivamente e, conseqüentemente, um aumento na capacidade de adsorção (q).

Esta informação, facilita o entendimento geral do efeito do pH na adsorção do AM. No entanto, a porcentagem de remoção de AM ainda foi alta em condições ácidas ($\text{pH} > \text{pH}_{(\text{PCZ})}$) e neutras ($\text{pH} = \text{pH}_{(\text{PCZ})}$). Tal comportamento implica que, além da interação eletrostática, outros fenômenos como atração de Van der Waals, π -interação das moléculas do corante aromático com a superfície adsorvente e interação química também podem desempenhar papéis importantes na eficiência do processo (HEIDARINEJAD et al. 2018).

5.5.2.2 Estudos Cinéticos

Os estudos da cinética de adsorção são importantes no tratamento de efluentes aquosos, pois fornecem informações valiosas sobre o mecanismo do processo de adsorção. Os parâmetros cinéticos da adsorção do AM em CA foram avaliados ajustando os dados obtidos experimentalmente aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem como mostrado na Figura 5-9.

Figura 5-9 - Dados experimentais de adsorção do AM em CA ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.



Fonte: O Autor, 2021.

A curva cinética para a adsorção do AM no CA se mostrou lenta desde o início, com uma taxa média de aproximadamente 0,14 (mg/g)/min de 0 a 100 min e 0,02 (mg/g)/min após esse tempo, atingindo o equilíbrio apenas 500 minutos depois de iniciada a reação, com quantidade máxima adsorvida de 24,1 mg/g.

De acordo com dados cinéticos ajustados (Tabela 5-2), o processo de adsorção seguiu preferencialmente uma cinética de pseudo-segunda ordem devido ao valor de coeficiente de correlação (R^2) para este modelo ser o mais próximo da unidade (0,9704 e 0,9893 para os modelos de pseudo primeira e segunda-ordem, respectivamente) e, além disso, os valores teóricos de q no modelo de pseudo-segunda ordem apresentou menor erro em relação aos valores experimentais, 2,99%, quando comparado com o de pseudo-segunda ordem, 11,33%.

Este modelo assume que o mecanismo principal de interação é a quimissorção, cujo estágio limitante de taxa está relacionado ao compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente (CA) e o adsorbato (AM) (TANG et al, 2019).

Tabela 5-2 -Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais

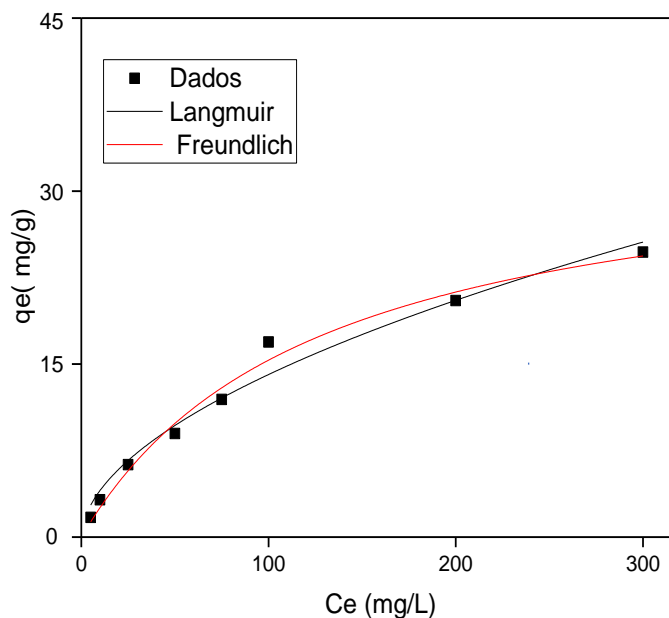
Parâmetros	Pseudo-primeira Ordem	Pseudo – Segunda ordem
q_d (mg/g)	21,37	24,82
Erro relativo de q (%)	11,33	2,99
K_1 (min ⁻¹)	0,0115	-
K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	-	5,72x10 ⁻⁴
R^2	0,9704	0,9839

Fonte: O Autor, 2021.

5.5.2.3 Isotermas de adsorção

Os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich foram utilizados para caracterizar o comportamento de adsorção observado experimentalmente e os resultados estão apresentados na Figura 5-10.

Figura 5-10-Isotermas de adsorção do AM em CA ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.



Fonte: O Autor, 2021.

Os dados apresentados na Tabela 5-3 indicam que a isoterma de adsorção se ajusta ao modelo de Langmuir de forma mais eficaz, levando em consideração o maior coeficiente de correlação ($R^2 = 0,98$) obtidos nesses ensaios, sugerindo assim a ocorrência de uma adsorção em monocamadas (HEIDARINEJAD et al. 2018). Os parâmetros de isoterma de Langmuir calculados a partir dos dados experimentais ajustados produziram um valor de capacidade máxima de adsorção Langmuir (Q) de cerca de $26,06 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ e uma constante K de aproximadamente $0,0079 \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$.

Tabela 5-3 Valores das constantes do modelo de Langmuir e Freundlich obtidos a partir da análise dos perfis de adsorção mostrados na Figura 10, juntamente com o coeficiente de determinação (R^2) de cada ajuste.

Langmuir	
Q	26,06
K	0,0079
R^2	0,98
Freundlich	
n_f	1,84
K_f	1,54
R^2	0,97

Fonte: O Autor, 2021.

5.5.2.4 Mecanismo de Adsorção

Embora o azul de metileno seja comumente usado como composto modelo para avaliar a capacidade de adsorção de CA, o entendimento claro do mecanismo de adsorção continua sendo um desafio. Como apresentado na Tabela 5-4, alguns trabalhos mostram que a adsorção do AM depende em grande parte da química da superfície CA, outros da estrutura porosa CA, alguns autores mostram que tanto a distribuição do tamanho dos poros quanto a química da superfície características desempenham papéis importantes na adsorção de corantes.

As diferentes rotas de mecanismo de adsorção relatadas na literatura, deve-se principalmente a heterogeneidade de características presentes no CA que favorecem o processo, como porosidade e a presença de diferentes grupos funcionais que podem se ligar a molécula catiônica do AM, através do anel aromático, nitrogênio e enxofre presente em sua estrutura molecular, via interação eletrostática, através da formação da ponte de hidrogênio, do receptor doador de elétrons, e das forças de dispersão de elétrons p-p entre os grupos funcionais de superfícies do CA com moléculas do AM (SANTOSO et al. 2020).

Tabela 5-4 Mecanismo de adsorção do Azul de Metileno sugerido por diferentes autores.

Referência	Matéria prima do CA	Isoterma	pH	Mecanismo
(VARGAS et al., 2011)	Folhas de flamboyant	-	-	Interações eletrostáticas, formação de ligação de hidrogênio, interações doador-receptor de elétrons e dispersão
(EL-HALWANY, 2010)	Casca de arroz	BET	5-9	
(MA, et al., 2015)	Casca de banana	Langmuir		Difusão intra-partículas não foi a única etapa de controle da taxa.
(ISLAM, et al, 2015)	Resíduos de Chá	Langmuir	8-13	Processos de adsorção são controlados por duas ou mais etapas além da difusão intra-partícula
(ZHANG et al., 2018)	Sementes Euryale Ferox	Langmuir	7	Natureza física e aprimorado por quimisorção.
(MAHMOUDI et al., 2015)	Semente de tâmaras	Langmuir	>7	Mecanismo eletrostático e interação via ligação de hidrogênio.
(ULAS et al., 2011)	Posidonia oceanica (L.)	Langmuir	NI*	Interações físicas
(GHAEDI et al., 2013)	Pistacia khinjuk	Langmuir		
(BERRIOS, et al., 2012)	Oliva	Freundlich		
(LIHENG, et al., 2013)	Lama	Langmuir		Adsorção heterogênea em que a fisissorção foi dominante.
Este trabalho	Dendê	Langmuir	7-13	

Fonte: O Autor, 2020.

*Não Interfere

5.6 Conclusão

O CA mostrou-se bastante eficiente na remoção de AM presente em soluções aquosas. Os dados de equilíbrio foram melhor descritos pelo modelo de isoterma de Langmuir com capacidade máxima de adsorção de $26,06 \text{ mg L}^{-1}$. A cinética do processo de adsorção foi melhor ajustada ao modelo de pseudo-segunda ordem apresentando valores teóricos de q semelhantes aos obtidos experimentalmente, $24,1 \text{ mg / g}$ e $24,82 \text{ mg / g}$, respectivamente. Considerando a estrutura complexa do AM e através da identificação dos grupos funcionais presentes na superfície do CA, da influência do pH na eficiência de adsorção e da alta porosidade do material observada nas micrografias (MEV) foi possível inferir sobre a heterogeneidade do mecanismo de adsorção.

5.7 Referências

- AGUIAR, J. E. Correlation between PSD and adsorption of anionic dyes with different molecular weights on activated carbon. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 496, p. 215-131, 2016.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Agricultural peels for dye adsorption: A review of recent literature. **Journal of Molecular Liquids**, v. 200, p. 381-389, 2014.
- ANGELA, D. et al., Evaluation of the Effectiveness and Mechanisms of Acetaminophen and Methylene Blue Dye Adsorption on Activated Biochar Derived from Municipal Solid Wastes. **Journal of Environmental Management**, v. 210, p. 255–62, 2018.
- BERRIOS, M.; MARTÍN, M. A., MARTÍN, A. Treatment of Pollutants in Wastewater: Adsorption of Methylene Blue onto Olive-Based Activated Carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 780–84. 2012.
- BRITO, J. O. et al. Infrared spectroscopy analysis on charcoal generated by the pyrolysis of *Corymbia. citriodora* wood. **Matéria**, v. 24, 2019.
- COUTO, G. M. et al. Use of sawdust Eucalyptus sp. in the preparation of activated carbons. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 36, n. 1, p. 69-77, 2012.
- EL-HALWANY, M. M. Study of adsorption isotherms and kinetic models for Methylene Blue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull (Part II). **Desalination**, v. 250, p. 208-213, 2010.
- GAREZO, P. L.; BAKUI, A. I. Characterization of active carbon prepared from coconuts shells using FTIR, XRD, and SEM techniques. **Journal Ilmiah Pendidikan**, v. 1, p. 33-39, 2017.
- GHAEDI, M et al. Ecotoxicology and Environmental Safety Principal Component Analysis-Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System Modeling and Genetic Algorithm Optimization of Adsorption of Methylene Blue by Activated Carbon Derived from Pistacia Khinjuk. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 96, p. 110–17, 2013.
- HADOUN, H. et al. Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H₃PO₄ chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 1-7, 2013.
- HADJITTO, L., PRODRIMOU, M., PASHALIDIS, I. Activated biochar derived from cactus fibres – Preparation, characterization and application on Cu (II) removal from aqueous solutions. **Bioresource technology**, v.159, p.460 -464, 2014.
- HEIDARINEJAD, Z. et al., Enhancement of Methylene Blue Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Date Press Cake by Low Frequency Ultrasound. **Journal of Molecular Liquids**, v.264, p.91–99. 2018.

HOSSEINZADEH, H. Microwave-Assisted Synthesis of kappa-Carrageenan Beads Containing Silver Nanoparticles with Dye Adsorption and Antibacterial Properties. **Journal of nanostructures**, V.6, P. 132-139, 2016.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p.451-465, jul. 1999.

ISLAM, M. A. Methylene blue adsorption on factory-rejected tea activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation processes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 52, p. 57-67, 2015.

INTERNATIONAL UNION PURE APPLIED CHEMISTRY. Hand book of chemistry and physics. Oxford: Pergamum. v. 54, p. 2201. 1982.

KUMAR, A.; JENA, H. M. Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution by prepared high surface area activated carbon from Fox nutshell by chemical activation with H₃PO₄. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 2032-2041, 2017.

LI, Z. et al. Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution by Loofah Sponge-Based Porous Carbons. **Colloids and Surfaces A** , v. 538, p. 28–35, 2018.

LIU, X. et. al., Characterization of corncob-derived biochar and pyrolysis kinetics in comparison with corn stalk and sawdust. **BioSource technology**, v.170, p.76-82, 2014.

LIHENG L. et al., Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Sewage Sludge Based Granular Activated Carbon: Adsorption Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics **Journal of Chemical and Engineering**, v. 58, p.2248-2253, 2013.

MA, J., DAIQIN H., JING, Z. Adsorption of Methylene Blue and Orange II Pollutants on Activated Carbon Prepared from Banana Peel. **Journal of Porous Materials**, v.22, 2015.

MAHMOUD, K. et al. Kinetics and equilibrium studies on removal of methylene blue and methyl orange by adsorption onto activated carbon prepared from date pits-A comparative study. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, p. 274–283, 2015.

MÜLLER, L. C. et al. Methylene blue adsorption in *Pinus elliottii* (pine) and *Drepanostachyum falcatum* (bamboo) sawdust. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2018.

NETHAJI, S. et al. Adsorption of Malachite Green Dye onto Activated Carbon Derived from *Borassus Aethiopus* Flower Biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v.181, p. 271–80, 2010.

OLIVEIRA, G. F. et al. Thermogravimetric and spectroscopic study (tg–dta/ft–ir) of activated carbon from the renewable biomass source babaçu. **Química Nova**, v.40, p. 284-292, 2017.

PAL, S. et al. Carboxymethyl Tamarind-g-poly(acrylamide)/Silica: A High Performance Hybrid Nanocomposite for Adsorption of Methylene Blue Dye. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 15546-15556, 2012.

- QU, Y. et al. Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption. **Desalination**, v. 255, p. 78-89, 2010.
- RAJAPAKSHA, A. Pyrolysis condition affected sulfamethazine sorption by tea waste biochars. **Bioresource technology**, v.166 p.303 -308, 2014.
- SALES, D.C.S., et al. Formulation of activated carbons and evaluation of methane storage by compression and adsorption. **Industrial Applications and Process Identification**, v. 90, p.777-784, 2011.
- SALEH, T. A. The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO_3 or a mixture of $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 7746-7751, 2011.
- SANTOS, D. H. S. et al. Electrochemical Degradation and Toxicity Evaluation of Reactive Dyes Mixture and Real Textile Effluent Over DSA® Electrodes. **Chemical Engineering and Processing**, v.153, 2020.
- SANTOSO, E. et al. Review on Recent Advances of Carbon Based Adsorbent for Methylene Blue Removal from Waste Water. **Materials Today Chemistry**, v. 16, 2020.
- SPAGNOLI, A. D. et al. Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. **Journal of Molecular Liquids**, v. 229, p. 465-471, 229, 2017.
- SHARMA, M.; VYAS, R. K.; SING, K. A review on reactive adsorption for potential environmental applications. **Adsorption**, V. 19, P. 161-188, 2013.
- SAHIN, S.C.; AKSU, S. Adsorption of Dyes from Aqueous Textile By-Products on Activated Carbon from *Scenedesmus obliquus*. **Analytical letters**, v. 50, p.1812-1830, 2017.
- SOTO, M. L. et al. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. **Journal of Food Engineering**, v, 105, p. 1-27, 2011.
- SUHAS, P. J. M. et al. An innovative approach to develop microporous activated carbons in oxidizing atmosphere. **Journal of Cleaner Production**, v. 156, p. 549-555, 2017.
- TAVARES, M. G. R. et al. Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solution by Fenton Reaction: Kinetic Study and Phytotoxicity Tests. **Water Air and Soil Pollution**, 2020.
- TANG, et al. Dye adsorption by self-recoverable, adjustable amphiphilic graphene aerogel. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 554, p. 682-691, 2019.
- TURGAY, T. et al., Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution on Activated Carbon Produced from Soybean oil Cake by KOH Activation. **Bioresources**, v.7, p.3175-3187, 2012.
- ULAS, M. et al., Methylene Blue Adsorption on Activated Carbon Prepared from *Posidonia Oceanica* (L .) Dead Leaves : Kinetics and Equilibrium Studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 77–85, 2011.

VARGAS, A. M. M. et al. Adsorption of Methylene Blue on Activated Carbon Produced from Flamboyant Pods (*Delonix Regia*): Study of Adsorption Isotherms and Kinetic Models. **Chemical Engineering Journal** , v.168, p. 722–30, 2011.

YAGUB, M. T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172-184, 2014.

YUH-SHAN, H. Citation Review of Lagergren Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions. **Scientometrics**, v. 59, p. 171-177, 2004.

ZHANG, H. et al. Kinetics and Equilibrium Studies of the Adsorption of Methylene Blue on Euryale Ferox Shell-Based Activated Carbon. **Micro & Nano Letters** v,13, p. 552–57, 2018.

CAPÍTULO 6

REGENERAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO SATURADO POR REAÇÃO DE UV, H₂O₂ E FENTON

Esta seção consiste do artigo publicado na Separation and Purification Technology
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117112>.

RESUMO

A viabilidade econômica da utilização do processo de adsorção no tratamento de águas contaminadas está associada à capacidade de regeneração e/ou reutilização do material adsorvente. Assim, neste trabalho, a regeneração do CA utilizado na adsorção do AM foi avaliada através dos processos de fotólise, oxidação com peróxido de hidrogênio e reação de Fenton. A eficiência de regeneração desses métodos foi avaliada através da recuperação da capacidade adsorptiva do CA e das propriedades físicas do material caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raio X (DRX) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X (EDS) antes e após o processo de regeneração. Durante a Fotólise, o carvão ativado saturado foi exposto a uma fonte de radiação UV por diferentes tempos e os resultados mostraram que um máximo de 30% de regeneração foi alcançado após 2 h de reação. Para os testes de oxidação por H_2O_2 , os resultados mostraram que um máximo de 40% de regeneração foi alcançado quando a concentração do agente oxidante foi de 50 mmol L^{-1} . Um efeito sinérgico CA-Fe foi observado na regeneração por Fenton, atingindo um máximo de 71% de regeneração. Além disso, a estabilidade do material foi avaliada através de ciclos de adsorção-regeneração e os resultados mostraram que, de forma geral, a reação de Fenton conferiu maior estabilidade e a capacidade de adsorção do material foi recuperada por 7 ciclos consecutivos.

6.1 Introdução

Inúmeros esforços têm sido dedicados à proposição de tratamentos que permitam a remoção de corantes têxteis de efluentes e recursos hídricos, entre os quais o processo de adsorção desponta como uma alternativa viável, na medida em que oferecem vantagens significativas como baixo custo, simplicidade de operação e alta eficiência (LIANG et al., 2013; REGTI et al., 2016; SOUZA et al., 2018). No entanto, a viabilidade na utilização dessa tecnologia está associada à capacidade de regeneração e/ou reutilização do material adsorvente (ROMÁN et al., 2013; REBECCA et al., 2018), uma vez que, depois de um período de tempo específico esse material tem sua capacidade adsorptiva reduzida e/ou cessada, devido à alta concentração de poluentes retidas em sua superfície, gerando, conseqüentemente, um resíduo sólido altamente contaminado (GARCÍA-OTÓN 2005; GODÍNEZ et al., 2013; SALVADOR et al., 2015).

O processo térmico é a técnica mais comumente utilizada para a regeneração de carvão ativado, esses processos consistem, basicamente, em condicionar o carvão saturado a altas temperaturas, geralmente sob atmosfera inerte, fazendo com que os contaminantes sorvidos sejam dessorvidos ou decompostos (MARQUES et al., 2017). No entanto, algumas desvantagens estão associadas a utilização dessa tecnologia, como o alto consumo de energia necessário para manter as altas temperaturas, a possível formação de subprodutos perigosos que podem ser lançados no meio ambiente, perda de material, baixa taxa de recuperação da capacidade adsorptiva do carvão devido a remoção ineficiente do poluente quando realizado sob condições não oxidantes e alteração na estrutura microporosa do material observadas quando realizadas condições oxidantes (OKAWA et al., 2007; MURANAKA et al., 2010; GAMAL et al., 2018; WEINER et al., 2018; OTURAN et al., 2018).

Assim, a viabilidade de métodos alternativos para a regeneração do Carvão Ativado como Ozonização (WERT et al., 2017), Microondas (YANG et al., 2019), radiação ultravioleta (UV) (SUN et al., 2017) radiação gama (WANG; CHU, 2017), eletroquímicos (ZHOU et al., 2019; ZANELA et al., 2017; BOUAZIZ et al., 2017), Eletro-Fenton (OTURAN et al., 2018; XIAO; HILL 2018) vêm sendo investigados.

Dentre os novos processos utilizados na regeneração do carvão ativado, as tecnologias baseadas em processos oxidativos avançados (POAs) constituem as alternativas mais promissoras, uma vez que são bastante eficientes na remoção de poluentes tóxicos e/ou biorefratários, apresentam baixo custo e facilidade de operação (TISA et al., 2014; BRILLAS, 2014). Esses processos baseiam-se na geração, *in situ*, do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), como

principal espécie oxidante (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2014). Esses radicais reagem de forma não seletiva com a maioria dos contaminantes orgânicos, mineralizando-os em CO₂, água e íons inorgânicos (BRILLAS, 2014; NIDHEESH, 2017; MIKLOS et al., 2018).

Assim, neste trabalho, três tipos de POAs foram avaliados na regeneração de carvão ativado saturado com azul de metileno: fotólise, oxidação com peróxido de hidrogênio e reação de Fenton. Esses métodos foram estudados quanto à cinética de regeneração, ciclos de regeneração e características estruturais do material através de análises de FTIR, DRX, MEV e EDS obtidos antes e após os testes de regeneração. Além disso, para a oxidação com peróxido de hidrogênio avaliou-se o efeito da concentração de H₂O₂ e na reação de Fenton avaliou-se o efeito da concentração de H₂O₂ e ferro.

6.2 Materiais e Métodos

6.2.1 Produtos químicos e materiais

O carvão ativado (CA) utilizado como material adsorvente foi adquirido comercialmente da Pelegrini Carbon, Brasil, triturado e peneirado em partículas com diâmetro que variam entre 0,297-0,42 mm. Como poluente modelo foi utilizado o corante têxtil Azul de Metileno (AM, C₁₆H₁₈ClN₃S.3H₂O) adquirido da Synth, Brasil. O Peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30%) utilizado como agente oxidante foi adquirido da Cinética, Brasil. O sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄. 7H₂O) adquirido da Dinâmica do Brasil, foi utilizado como catalisador para a reação de Fenton. Os pHs das soluções foram ajustados com hidróxido de sódio (NaOH, 0,1 mol L⁻¹) e ácido sulfúrico (H₂SO₄, 0,1 mol L⁻¹) adquirido da Panreac.

6.2.2 Testes de regeneração

O carvão ativado foi previamente saturado com AM, para isso 0,2 g de CA foram colocados em contato com 0,1 L de uma solução de AM (100 mg L⁻¹), a suspensão foi mantida a uma temperatura de 30°C sob agitação constante de 150 rpm durante 24 h. A concentração residual de azul de metileno na solução foi determinada por análise espectrofotométrica ($\lambda = 665$ nm) e a capacidade de adsorção CA (q) foi determinada de acordo com a Equação (1).

$$q = (C_0 - C_f) V / M \quad (1)$$

Onde, q é a quantidade adsorvida (mg/g), C_0 é a concentração inicial da solução de corante (mg/L), C_f é a concentração final (mg/L), V é o volume da solução (L) e M é a massa do adsorvente (g).

Após a regeneração, o carvão ativado foi submetido a novos testes de adsorção e uma nova capacidade de adsorção (q_r) foi determinada. A eficiência de regeneração (RE) foi calculada conforme indicado na Equação (2).

$$\% \text{ regeneração} = \frac{q_r}{q} \times 100 \quad (2)$$

Onde: q_r é a capacidade de carga medida em equilíbrio após a reabsorção com adsorvente regenerado e q é o carregamento inicial de adsorbato em equilíbrio.

6.2.3 Regeneração por fotólise

Para o processo de regeneração por fotólise, 0,2 g de CA saturado com azul de metileno foram expostos à radiação oriunda de uma fonte artificial através de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão da Philips sem o bulbo de proteção, com 125 W de potência que emite radiação na região UV do espectro eletromagnético. O reator consiste em uma caixa preta na qual a lâmpada fica posicionada a 20 cm de distância da suspensão, equipada com um pequeno ventilador para manter a temperatura da solução constante. Nesses ensaios foi avaliada a influência do tempo de radiação aplicado (0; 5; 1; 2; 3; 4; 5 e 6 h) ao material e a temperatura do sistema mantida em 30 ± 2 °C.

6.2.4 Regeneração por H₂O₂

Este processo consistiu em colocar o CA saturado em contato com soluções de peróxido de hidrogênio em diferentes concentrações (5-750 mmol L⁻¹), sem ajuste do pH, com agitação mantida constante a 150 rpm, a uma temperatura de 30°C. O tempo de contato do CA com H₂O₂ também foi avaliado. A concentração de H₂O₂ foi determinada pelo método espectrofotométrico sugerido por Nogueira et. al, (2005) que se baseia na reação do peróxido com metavanadato de amônio e leitura da absorbância da solução no espectrofotômetro (Shimadzu MultiSpec 1501 Series) no comprimento de onda de 450 nm. A carga orgânica da água de tratamento foi investigada por meio da análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO) realizada conforme

método padrão da APHA 1998 e adaptado para baixas concentrações de acordo com Graner et al., (1998).

6.2.5 Regeneração por reação de Fenton

Os experimentos para o processo Fenton, ocorreram de forma semelhante ao indicado na Seção 6.2.4. Neste caso, a etapa de ajuste de pH inicial para 3 foi adicionada. Diferentes concentrações de ferro (0,12–1 mmol / L) e H₂O₂ (5–750 mmol / L) e a influência do tempo foram avaliados.

6.2.6 Caracterização de carvão ativado

As propriedades do carvão ativado, antes e após os processos de regeneração, foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) usando microscópio eletrônico de varredura com detector de energia dispersiva de raios-X (EDS) (modelo SEM: Leo 440i e modelo EDS: 6070 Oxford, Cambridge, Inglaterra), para isso, as amostras foram fixadas em uma porta amostra específico do equipamento (Stub) com fita de carvão dupla face. Os stubs contendo as amostras foram levados para o equipamento de análise. As composições elementares da superfície foram determinadas com tempo de aquisição de 90 s para possível identificação do elemento ferro. Difração de Raios X (XRD - 7000 Shimadzu). Os grupos funcionais na superfície CA foram determinados usando um espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (Thermo Scientific). Os espectros foram obtidos na região de 4000–400 cm⁻¹. As amostras foram preparadas por mistura com KBr a aproximadamente 0,1% em peso e prensadas em um grânulo usando um dispositivo mecânico.

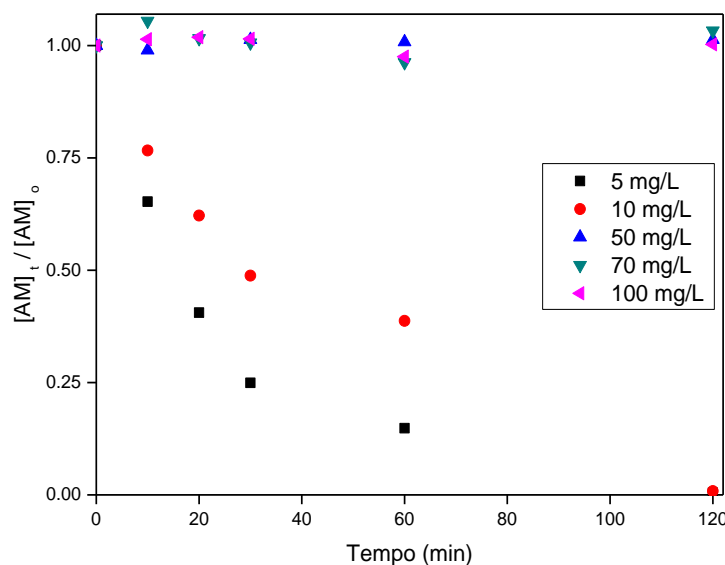
6.3 Resultados e discussão

6.3.1 Regeneração por Fotólise

A eficiência do processo de fotólise direta na degradação de uma determinada substância depende de suas propriedades fotoquímicas, uma vez que esse processo baseia-se, principalmente, na capacidade de absorção de fótons emitidos por uma fonte de radiação que pode ter origem natural ou artificial (FENG, et al., 2006; BOUSNOUBRA, et al., 2016). Nesses

ensaios, soluções com diferentes concentrações de AM (5-100 mg/L) foram colocadas sob radiação UV durante 120 min e os resultados estão apresentados na Figura 6-1.

Figura 6-1- Fotólise do AM em diferentes concentrações (5-100 mg/L).



Fonte: O Autor, 2020.

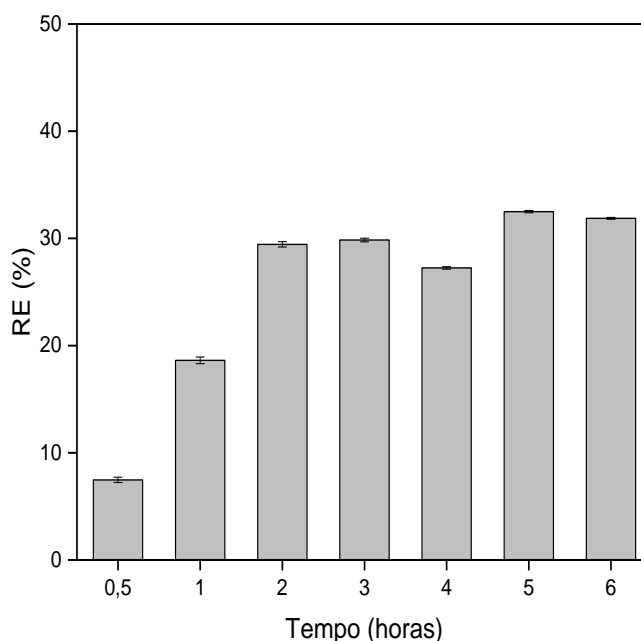
Através dos resultados obtidos (Figura 6-1) nota-se que não houve redução significativa da concentração do corante nas maiores concentrações estudadas (50, 70, e 100 mg/L). No entanto, em baixas concentrações (5 e 10 mg/L) uma redução total da concentração do corante foi observada após 120 min de reação. Esse comportamento deve-se a reduzida intensidade de radiação que consegue penetrar em soluções com alta concentrações de corante. À medida que essa concentração é reduzida há um aumento da absorção dos fótons pelas moléculas, capazes de quebrar as ligações do grupo cromóforo aumentando o rendimento quântico e, conseqüentemente, a eficiência do processo.

Considerando as propriedades fotoquímicas da molécula de corante observadas anteriormente, a utilização do processo de fotólise para a regeneração do carvão torna-se uma alternativa bastante interessante.

A Figura 6-2 mostra as porcentagens de regeneração do carvão ativado após a exposição à radiação UV em diferentes tempos (0,5; 1; 2; 3; 4; 5 e 6 h). Através dos resultados, é possível observar que um percentual máximo de 30% foi alcançado. Além disso, é possível notar ainda, que o tempo de exposição à radiação só foi de fato significativo durante as primeiras 2 horas de

reação, quando o percentual de regeneração aumentou de 7% para 30%, aproximadamente. Em tempos superiores a esses ($t > 2h$) os resultados permaneceram praticamente constantes, indicando que o tempo para esses casos não é um fator significativo. A partir desta observação, todos os testes de fotólise subsequentes foram realizados em 2 h.

Figura 6-2- Porcentagem de regeneração do CA em função do tempo de exposição à radiação UV.



Fonte: O Autor, 2020.

O processo de fotodegradação do adsorbato, nessas condições, pode ocorrer através da reação com $\bullet\text{OH}$ gerado a partir da foto-oxidação da molécula de água (Eq. (3)) (PETER et al., 2017); devido a clivagem da molécula do AM provocada pela absorção direta dos fótons energéticos, sendo esse, de acordo com os valores de Energia de dissociação de ligação (BDE), Tabela 6-1, o mecanismo mais provável, uma vez que o corante apresenta um valor de BDE muito menor que o da água e, portanto, pode ser mais facilmente destruído (HUANG, H. et al., 2013), ou ainda pela atividade fotocatalítica do CA, que de acordo com VELO-GALA et al. (2013), ocorre através geração de pares elétron-buracos, gerados quando os fótons da luz UV incididos sobre o CA tem quantidade de energia suficiente para promover elétrons da banda de valência à banda de condução. Os elétrons fotogerados podem reagir com oxigênio dissolvido ou adsorvido na superfície do CA para produzir radicais superóxidos, $\text{O}_2^{\bullet-}$, (Eq. (4)) que por

sua vez desencadeiam a formação de espécies de radicais oxidantes, que irão interagir com AM contribuindo para sua degradação, através de sua reação com a molécula de água (Eq. (5) e (6)). Além disso, a presença de oxigênio adsorvido evita a recombinação do elétron com o orifício positivo (Eq. (7)), permitindo a interação entre a molécula de água e o orifício livre, aumentando assim a eficácia do processo fotocatalítico.

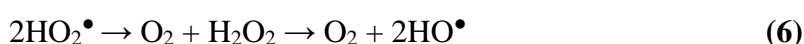


Tabela 6-1- BDE do AM e H₂O.

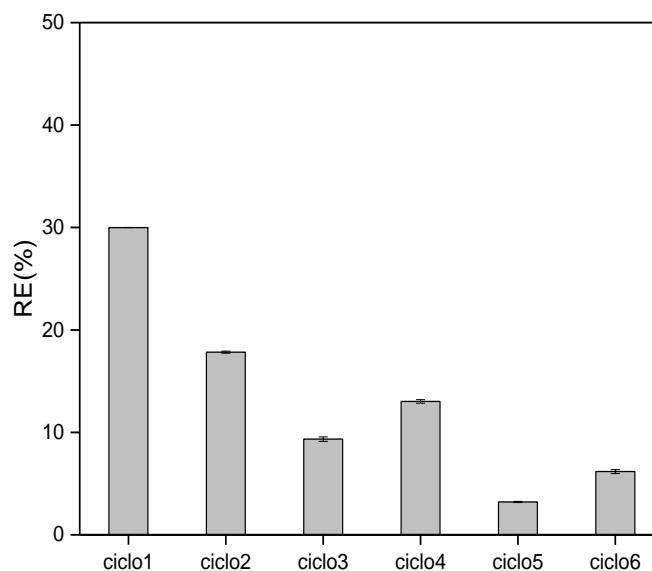
Ligações Moleculares	Energia de Ligação (Kcal/mol)	Energia de Ligação (eV)
CH ₃ -N(CH ₃)C ₆ H ₅	70,8	3,07
N(CH ₃) ₂ - C ₆ H ₅	93,2	4,04
C ₆ H ₅ -NH- C ₆ H ₅	87,4	3,79
C ₆ H ₅ -S- C ₆ H ₅	76,0	3,30
C ₆ H ₅ -NH ₂	102,6	4,45
H-OH	120,2	5,51

Fonte: HUANG, H. et al., 2013

No entanto, embora o carvão ativado tenha a capacidade de promover a foto-oxidação de poluentes orgânicos, mesmo na ausência de aditivos semicondutores convencionais, como TiO₂ (VELASCO et. al., 2012; SYDORCHUK et al., 2019), é razoável considerar que a difusão da radiação dentro dos poros do carvão e, portanto, a reação entre CA e O₂, é dificultada pela presença de adsorbato, o que limita a eficiência do processo. Além disso, outros fatores como: i) a aglomeração do carvão no reator ii) formação de intermediários ou iii) alterações nas propriedades fotoquímicas da molécula, devido às ligações feitas com os grupos presentes na superfície do carvão podem explicar a baixa eficiência do processo.

O processo combinado de adsorção-regeneração-adsorção com fotólise foi realizado por 6 ciclos consecutivos, utilizando o mesmo carvão ativado e as mesmas condições operacionais, a fim de verificar a variação da eficiência do processo em cada ciclo, os resultados são apresentados na Figura 6-3.

Figura 6-3 Ciclos de regeneração do CA por Fotólise.

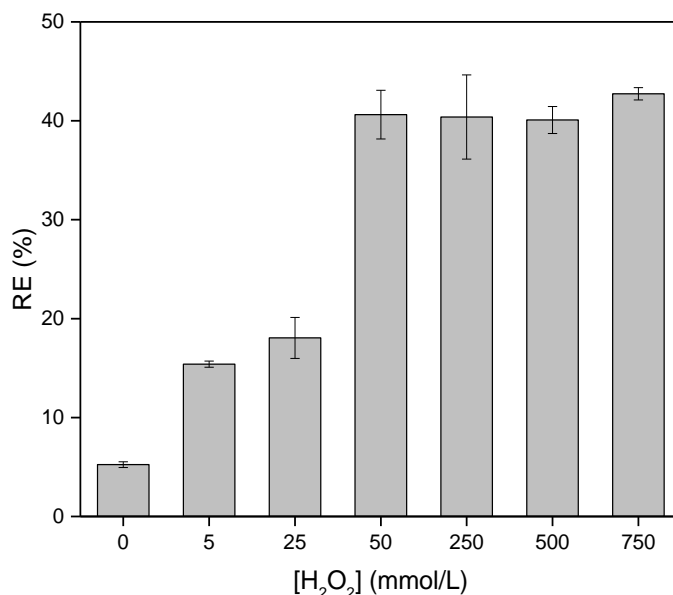


Fonte: O Autor, 2020.

Através dos dados apresentados na Figura 6-3 nota-se uma redução contínua na eficiência do processo de regeneração devido aos ciclos realizados, o que torna as condições utilizadas neste processo não atrativas. A diminuição contínua da capacidade adsorptiva do carvão ativado provavelmente se deve ao acúmulo de espécies, oriundas da oxidação parcial do adsorbato, na superfície do material, inibindo a adsorção de novas moléculas e conseqüentemente reduzindo a eficiência do processo. Porém, alterações na superfície, causadas diretamente pela absorção da radiação pelos grupos superficiais ou pela ação do poluente modelo utilizado, por se tratar de uma substância fotossensibilizante, devem ser melhor investigadas (VASSILOKOIANNAKIS et al., 2015).

6.3.2 Regeneração por H₂O₂

Na Figura 6-4 são apresentadas as porcentagens de regeneração de CA alcançadas em função das diferentes concentrações do agente oxidante utilizado (0; 5; 25; 50; 250; 500 e 750 mmol / L). Através dos resultados obtidos é possível observar que, de maneira geral, a presença de H₂O₂ aumenta consideravelmente a eficiência do processo quando comparada aos testes realizados apenas com água destilada ([H₂O₂]=0).

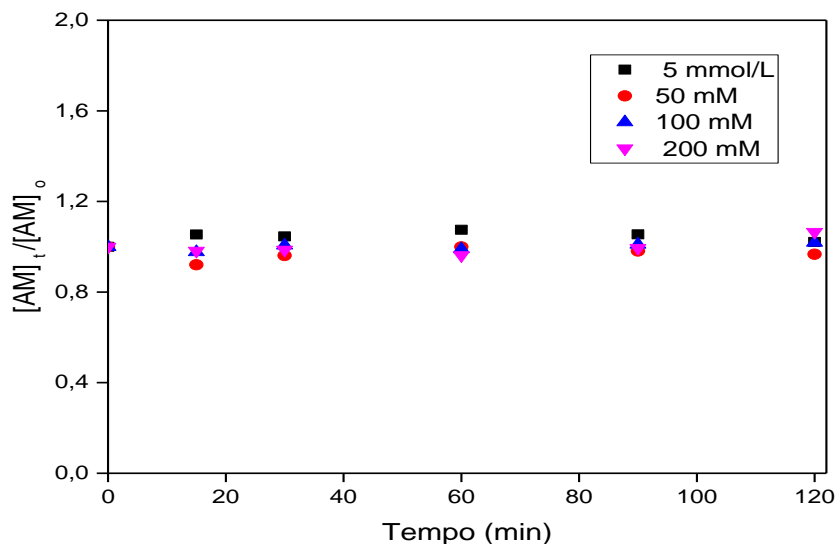
Figura 6-4- Porcentagem de regeneração do CA em função da concentração de H₂O₂

Fonte: O Autor, 2020.

Através da Figura 6-4 é possível notar ainda uma correlação entre a porcentagem de regeneração (RE%) e a concentração de H₂O₂ presente na solução. Em baixas concentrações de H₂O₂, 5 e 25 mmol /L, os percentuais de regeneração alcançados foram de aproximadamente 15 e 18%, respectivamente, considerados baixos. Por outro lado, quando a concentração é aumentada para 50 mmol/L, a taxa de regeneração aumenta para aproximadamente 40%. Em concentrações superiores a esta (> 50 mmol / L), as taxas de regeneração permaneceram praticamente constantes.

A melhor eficiência observada na regeneração do CA na presença de H₂O₂, pode ser explicada por diferentes mecanismos que podem ocorrer de forma simultânea e são promovidos essencialmente pela interação entre o agente oxidante e a superfície do CA. Pois, embora apresente um potencial redox relativamente significativo ($E^0=1,77$ V), a oxidação química utilizando H₂O₂ por si só não é eficaz para a degradação de contaminantes, como observado na Figura 6-5, visto que sua ativação para geração de espécies oxidantes que sejam de fato eficientes, requer uma alta energia de reação para quebra da ligação O-O (NEYENS ; BAEYENS, 2003; GONSALVES, et al., 2005; CHEN, et al., 2019).

Figura 6-5- Degradação do AM (100 mg/L) em diferentes concentrações de H₂O₂ durante 120 min de reação.



Fonte: O Autor, 2020.

Dentre fatores que contribuem para a eficiência do processo de regeneração, podemos citar: i) a maior capacidade de dessorção do poluente na presença de H₂O₂ (Figura 6-6a), promovida, possivelmente, pela produção de grupos ácidos na superfície do material, reduzindo a atração eletrostática AM - CA e liberando, conseqüentemente, os sítios ativos na superfície do CA, o que explica o aumento da coloração observada nesses ensaios, e ii) oxidação do poluente adsorvido promovida pela reação com o HO• gerado como subproduto da decomposição do H₂O₂ catalisada pelo CA (Figura 6-6b).

O mecanismo da reação CA- H₂O₂ se dá através de transferência de elétrons, assim como o mecanismo de Haber-Weiss, e envolve os estados de catalisador reduzido (CA) e oxidado (CA⁺) (Eq. (8) e (9)). Outras reações não eficazes dos radicais livres gerados na superfície do carvão (Eq. (10) e (11)) ou entre eles como reações de eliminação (Eq. (12)) também foram relatadas. Além disso, a decomposição do peróxido de hidrogênio também produz oxigênio e água por troca de grupos hidroxila de superfície da CA com ânions peróxido de hidrogênio e subsequente reatividade de grupos peróxidos, regenerando a superfície do carbono (Eq. (13) e (14)) (MARTÍNEZ et al., 2014; VALDÉS; VEGA, 2018).



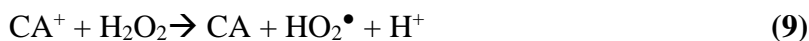
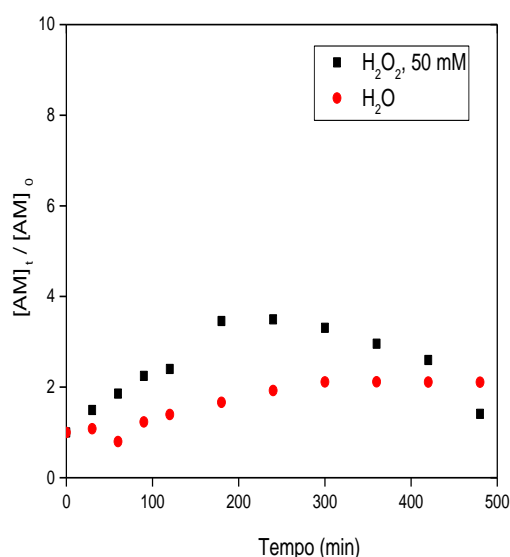
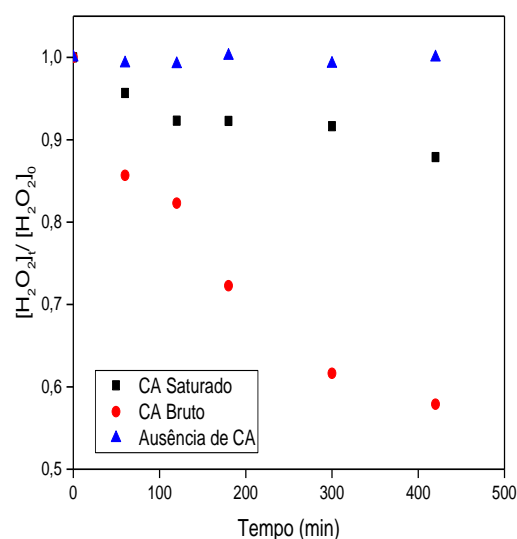


Figura 6-6- (a) Avaliação da estabilidade e da (b) capacidade catalítica do CA saturado em função do tempo de reação. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mmol/L}$, temperatura ambiente e pH livre.

a)



b)



Fonte: O Autor, 2020.

Os mecanismos envolvidos na reação CA-H₂O₂ (indicados nas equações 8-14) mostram que se trata de um processo bastante complexo e ajudam a explicar a limitada eficiência do processo em relação a concentração de agente oxidante. Em concentrações menores que 50 mmol/L a baixa eficiência pode ser explicada pela quantidade insuficiente de H₂O₂ para promover a reação, já em concentrações muito altas, o excesso de peróxido pode sequestrar as radicais hidroxilas (Eq. (15) e (16)), produzindo os radicais hidropoxilas (HO₂[•]) que são menos reativos do que [•]OH, inibindo, conseqüentemente, o processo de oxidação (RAMESH et al., 2017). Além disso, o meio excessivamente oxidante (altas concentrações de H₂O₂)

podem interferir na capacidade de adsorção do carvão através de mudanças relacionada aos grupos superficiais do CA.



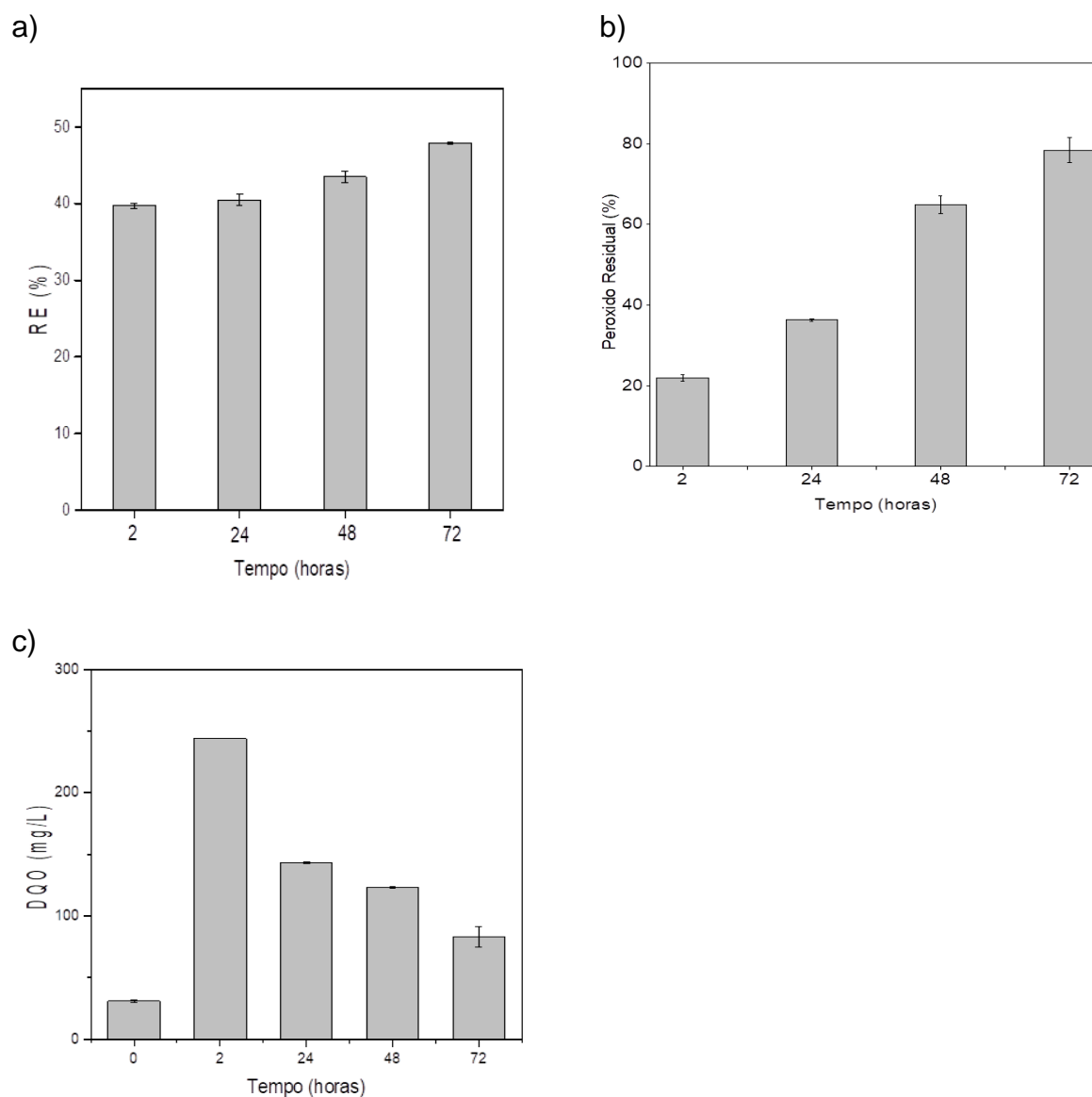
Embora resultados satisfatórios de regeneração tenham sido obtidos nesses ensaios, a reduzida quantidade de HO^\bullet gerados *in situ* (apenas 20% do H_2O_2 consumido) e o alto valor DQO (250 mg/L) na água de tratamento, indicam que i) o principal mecanismo de regeneração ocorreu por dessorção e/ou oxidação parcial do poluente adsorvido, e que ii) a atividade catalítica do CA é bastante reduzida, provavelmente pela presença do adsorbato/ou produtos da oxidação próximo aos sítios ativos do CA (MARTÍN, et al., 2015). Os dados de FTIR obtidos após a regeneração com H_2O_2 (Figura 6-9 (3)) corroboram com essa ideia, uma vez que é observada a presença dos picos característicos do AM, indicando a remoção/oxidação parcial do poluente adsorvido.

Um comportamento semelhante na influência da dosagem de H_2O_2 na eficiência do processo de regeneração do carvão também foi observado por Osovsky e colaboradores (2014) no tratamento de agentes químicos adsorvidos em carvão microporosos ativado usados em roupas de proteção e filtros de ar com soluções de peróxido de hidrogênio (3 a 30%). Os resultados obtidos mostraram, de forma geral, que os carvões ativados contaminados podem ser descontaminados de forma rápida e eficiente com soluções aquosas de H_2O_2 sem quaisquer co-solventes ou ativadores adicionais. Adicionalmente, foi observado que a taxa de oxidação aumenta com a concentração de H_2O_2 até um nível máximo na concentração de 20–30%, e atribuíram esse resultado ao acúmulo dos vários produtos de degradação dos agentes adsorvidos próximos aos sítios ativos que inibe a peridrólise.

O efeito do tempo de contato entre carvão e H_2O_2 na eficiência de regeneração também foi estudado e os resultados apresentados na Figura 6-7 (a). Este parâmetro apresentou baixa influência, visto que para os tempos de 24, 48 e 72 h, os percentuais de regeneração obtidos foram de, aproximadamente 40, 43 e 48%, respectivamente, resultados ligeiramente superiores aos observados nos testes realizados em duas horas. Embora tenha ocorrido um aumento na capacidade de regeneração do CA, esperava-se que, nessas condições, uma melhor eficiência do processo fosse alcançada, uma vez que, mesmo apresentando uma taxa de decomposição de H_2O_2 bastante lenta, ao final das 72 h quase todo o H_2O_2 teria sido consumido (aproximadamente 80%) (Figura 6-7 (b)), gerando conseqüentemente uma quantidade maior de

•OH. No entanto, embora o efeito na eficiência do processo tenha sido pouco significativo, a fase líquida apresentou, em geral, uma redução significativa na quantidade de DQO (Figura 6-7 (c)). Esses resultados sugerem que o processo de regeneração é limitado pela taxa de dessorção do adsorbato da superfície do CA. Nas primeiras horas de reação, a taxa de dessorção é maior que a taxa de oxidação catalítica e a eficiência do processo é preferencialmente por transferência de fase de AM sem degradação, em tempos mais longos a taxa de oxidação é maior, devido ao maior número de sítios ativos livres na superfície do CA, como mostrado na Figura 6-6b, e o corante dessorvido começa então a ser degradado.

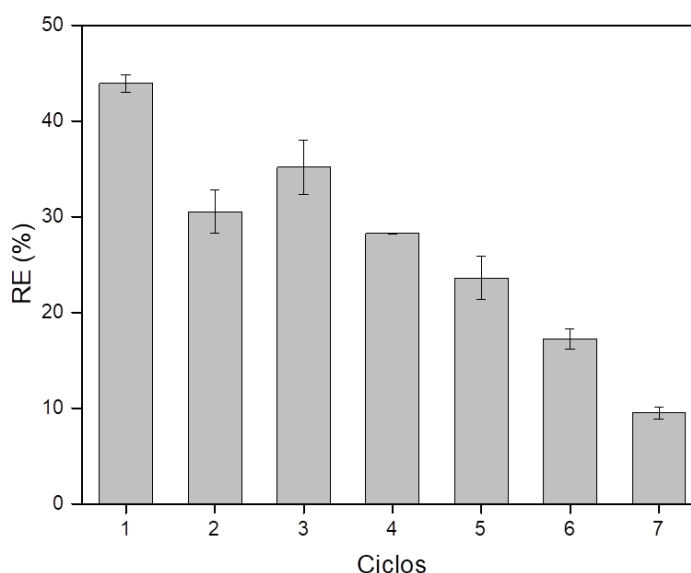
Figura 6-7- (a) Porcentagem de regeneração em função do tempo; (b) H_2O_2 convertido; e (c) DQO em função do tempo de reação.



Fonte: O Autor, 2020.

A estabilidade da CA após sucessivos ciclos de adsorção-regeneração é significativa para sua aplicação. Assim, avaliou-se a capacidade de regeneração da CA mantendo-se fixo, para isso, o tempo de contato em 2 h e a concentração de H_2O_2 em 50 mmol / L, os resultados são apresentados na Figura 6-8. Observa-se baixa estabilidade de CA, visto que há uma redução gradual da capacidade de regeneração em função do número de ciclos de regeneração. Esses resultados podem ser atribuídos ao i) acúmulo de intermediários de difícil degradação na superfície ativa do material e / ou ii) a mudanças superficiais de sítios adsorptivos que levam à diminuição da capacidade de adsorção.

Figura 6-8 - Relação entre os ciclos de adsorção-oxidação e a eficiência de regeneração do carvão ativado por oxidação com peróxido.



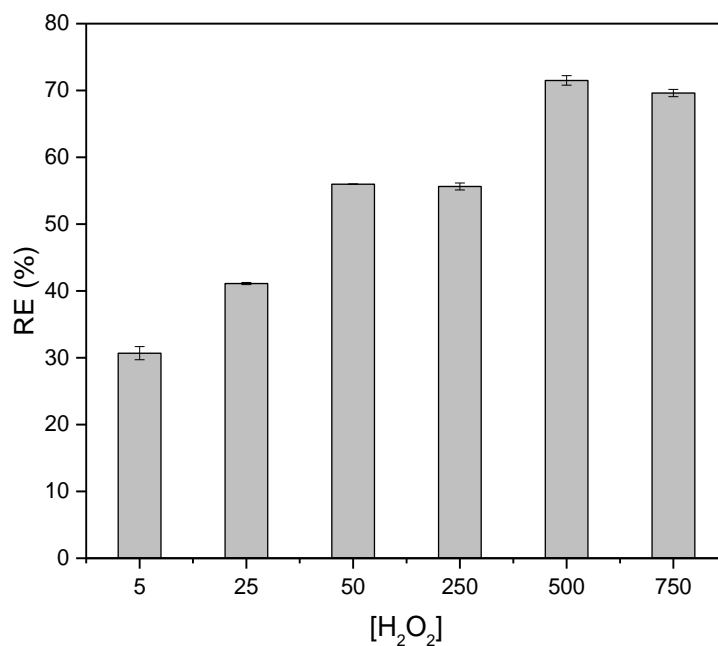
Fonte: O Autor, 2020.

6.3.3 Regeneração por reação de Fenton

A eficiência da reação de Fenton no processo de regeneração do carvão ativado saturado com AM foi avaliada inicialmente em função da concentração de H_2O_2 . O estudo deste parâmetro é bastante importante uma vez que a dosagem de peróxido de hidrogênio está associada à eficiência geral de degradação, para isso, todas as outras variáveis operacionais (concentração de Fe^{2+} , temperatura e velocidade de agitação) foram fixadas. Os resultados são apresentados na Figura 6-9 e, de modo geral, pode-se observar que o aumento na concentração de H_2O_2 influencia consideravelmente na eficiência do processo, aumentando o percentual de regeneração do carvão ativado de 30 para 71%, quando a concentração de H_2O_2 é aumentada

de 5 para 500 mmol / L, respectivamente. No entanto, quando a dosagem de H_2O_2 é maior que 500 mmol / L, nenhum efeito adicional foi observado.

Figura 6-9- Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na regeneração do CA por Fenton. $[Fe^{2+}] = 0,5$ mmol / L, temperatura ambiente, pH = 3.



Fonte: O Autor, 2020.

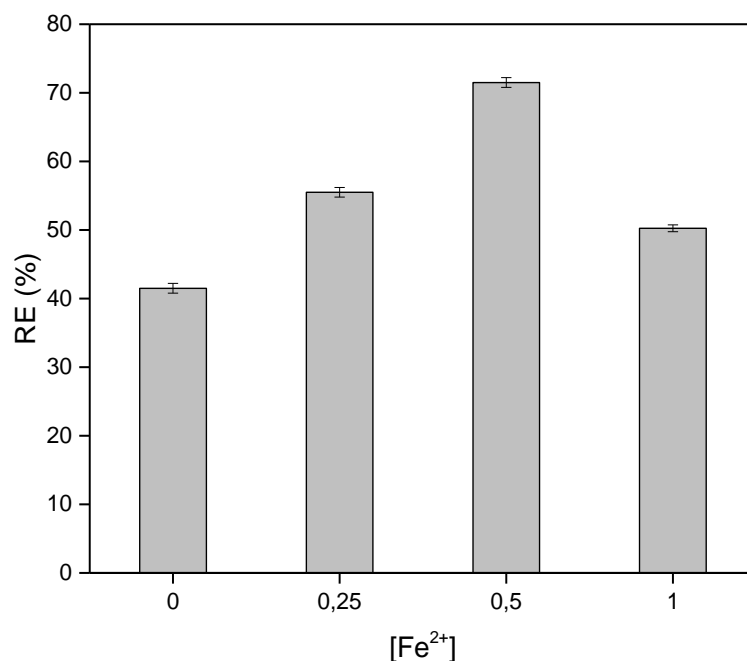
A limitada eficiência observada nos ensaios em que foram utilizadas baixas concentrações de peróxido de hidrogênio (<500mmol/L) são justificados pela ineficiência do processo de oxidação na remoção do material adsorvido (poluentes e/ou subprodutos, formados durante o processo catalítico), ocupando sítios ativos e consequentemente reduzindo a capacidade de adsorção do mesmo. A partir dessas observações, a concentração do agente oxidante foi aumentada, favorecendo o processo de degradação das espécies adsorvidas devido a maior geração de $\bullet OH$ (WANG; WANG, 2018), liberando os sítios ativos do adsorvente e aumentando concomitantemente sua capacidade de adsorção até que uma concentração crítica fosse alcançada (HSHUEH et al., 2005; SANTOS et al., 2015). A partir dessa concentração, reações colaterais são favorecidas (Eq. (15) e (16)) inibindo, consequentemente, o processo de oxidação e justificando os resultados observados.

Resultados semelhantes foram obtidos por Chen e colaboradores (2017) quando estudaram a eficiência da reação de Fenton na regeneração de carvão ativado saturado com

águas residuais do processo de tingimento. Os autores observaram que o aumento da dosagem de H_2O_2 aumentou a eficiência do processo até uma concentração crítica, onde o melhor resultado foi obtido, eles atribuíram esse comportamento a decomposição não produtiva do H_2O_2 ocasionada pela competição entre Fe^{2+} , RH (R representa um grupo orgânico) e Fe^{3+} por radicais hidroxila limitando o grau de mineralização de poluentes orgânicos.

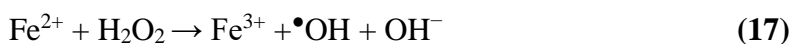
A influência da concentração de Fe^{2+} na eficiência do processo de regeneração também foi avaliada, uma vez que a concentração de ferro controla os aspectos cinéticos do processo. Estes testes foram realizados variando a concentração de ferro entre 0 e 1 mmol / L e os resultados são mostrados na Figura 6-10. Neste estudo foi observado um comportamento semelhante ao dos testes relacionados à dosagem de H_2O_2 , sendo, inicialmente, observado um aumento no percentual de regeneração do material em função do aumento da concentração de Fe^{2+} até uma determinada concentração (0-0,5 mmol/L) e uma redução em concentrações superiores a 0,5 mmol/L.

Figura 6-10 Efeito da dosagem de ferro na regeneração do CA. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mmol / L}$, temperatura ambiente, pH 3.



Fonte: O Autor, 2020.

Nos casos em que a dosagem de ferro é inferior a 0,5 mmol/L, a baixa eficiência do processo de regeneração pode estar associada a baixa cinética de decomposição do H₂O₂, ocasionada possivelmente pelo rápido consumo dos íons ferrosos e consequente geração de íons férricos (Eq. (17)), acarretando na redução da velocidade de geração de espécies oxidantes e por sua vez, influenciando no processo de regeneração do carvão.



Quando a dosagem de Fe²⁺ excede 0,5 mmol/L, a redução na porcentagem de regeneração observada, sugere que a presença de um excesso de íons ferrosos no meio reacional, podem consumir os $\bullet\text{OH}$ formados, através de reações paralelas (Eq. (18)), reduzindo, conseqüentemente, a eficiência do processo.

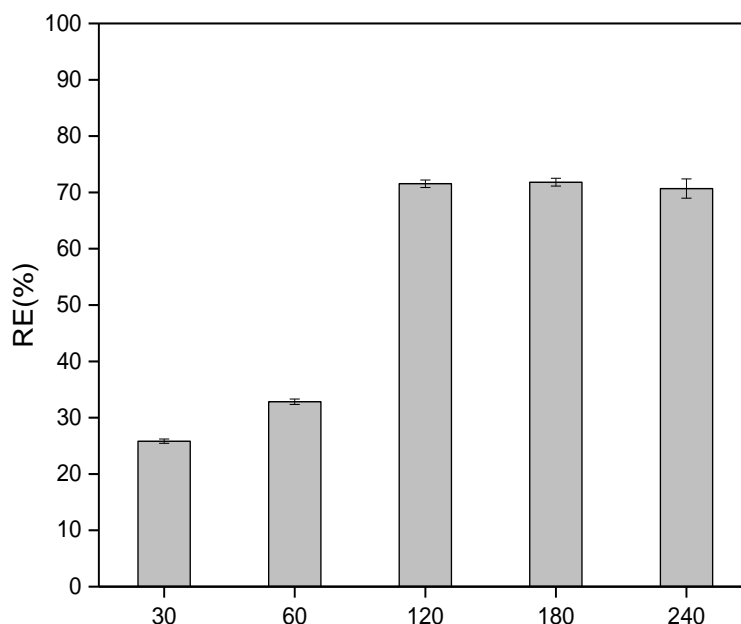


De modo geral, a presença de íons ferrosos aumentou a eficiência da regeneração quando comparado com o estudo apenas com H₂O₂ ([Fe²⁺]=0). Essa melhora na eficiência também foi observada por Tan e colaboradores (2017) que estudaram a regeneração do carvão ativado granular saturado com águas residuais do processo de tingimento através de H₂O₂ e de reagentes de Fenton. Os autores observaram que uma maior eficiência de regeneração foi obtida nos ensaios de Fenton e atribuíram esses resultados ao favorecimento da mineralização dos poluentes, provocado pela presença de íons ferrosos em solução.

Resultados semelhantes também foram encontrados por Martín e colaboradores (2015) na regeneração de carvão ativado saturado com siloxano. Os autores observaram que, enquanto a oxidação com H₂O₂ alcançou 45% de regeneração do CA, a presença de ferro aumentou a eficiência da regeneração para 92%.

O efeito do tempo no processo de regeneração também foi avaliado e os resultados são mostrados na Figura 6-11. De acordo com os resultados obtidos é possível observar que o tempo é um parâmetro importante na eficiência do processo, principalmente nas primeiras horas de reação, no entanto, após duas horas a influência desse parâmetro não mostrou contribuição significativa, possivelmente, porque nesse tempo de reação todo o Fe²⁺ tenha sido reduzido a Fe³⁺ o que limita a taxa global de geração de radicais hidroxilas e conseqüentemente a eficiência do processo.

Figura 6-11- Porcentagem de regeneração do CA em função do tempo com $[H_2O_2] = 500$ mmol / L, temperatura ambiente, pH = 3.



Fonte: O Autor, 2020.

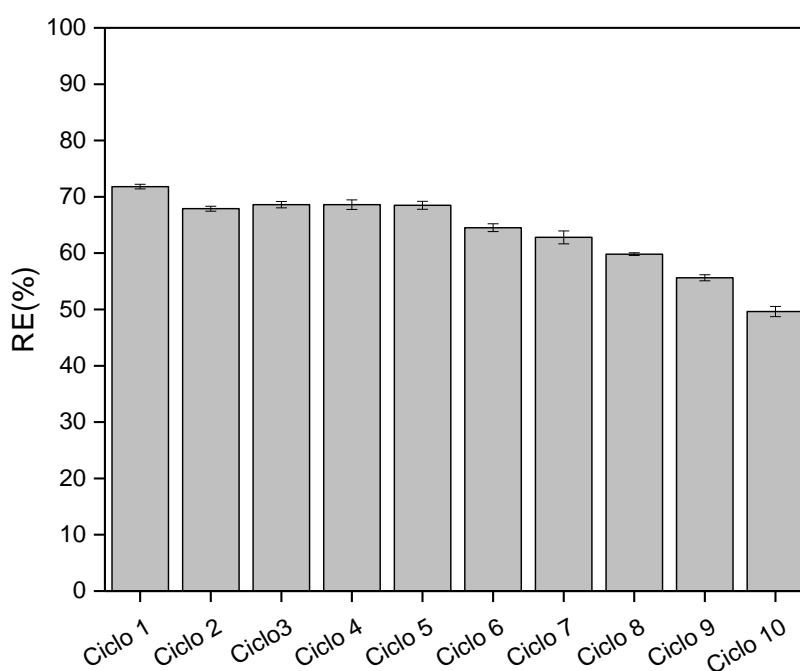
Considerando que a eficiência do processo não depende apenas da reatividade do adsorvato e da difusão dos $\bullet OH$ no interior dos poros do CA (TAN, et al. 2017), mas também da oxidação/degradação das espécies orgânicas transferida para a fase líquida, uma vez que o poluente presente na fase aquosa pode ser reabsorvido na superfície do material, ocupando os sítios ativos e, conseqüentemente, reduzindo sua capacidade de adsorção, e ainda que, os radicais hidroxilas são extremamente reativos e de curta duração (OLIVEIRA; SCHNEIDER; 2004), sendo encontrados apenas próximo ao ponto em que foram gerados, é possível supor, através dos resultados obtidos, que as concentrações da fase aquosa do H_2O_2 , ferro e, portanto $\bullet OH$, encontrem-se difundidas tanto no CA quanto na fase líquida, degradando de forma eficiente o poluente.

A capacidade de reaproveitamento do material após regeneração por vários ciclos sucessivos de adsorção-oxidação também foi avaliada, mantendo as condições operacionais em que foram obtidos os melhores percentuais de regeneração do CA. A relação entre os ciclos de adsorção-oxidação e as eficiências de regeneração foi avaliada e os resultados são mostrados na Figura 6-12. Os resultados observados, em geral, mostram uma excelente eficiência na

utilização do processo Fenton na regeneração de carvão ativado, com a capacidade de adsorção do material sendo mantida quase constante nos primeiros 7 ciclos de adsorção-oxidação, esses resultados são bastante importantes, pois, a viabilidade econômica do uso de CA em processos de tratamento de águas contaminadas está ligada à sua capacidade de reúso.

A partir do sétimo ciclo, observou-se uma redução gradual da eficiência do processo, chegando a 50% no décimo ciclo, embora essa redução tenha sido considerada pequena, indica uma possível saturação da eficiência do processo, devido, provavelmente, a perda na eficiência catalítica do CA e consequente acúmulo de AM e subprodutos remanescente o que pode contribuir para o colapso da capacidade de adsorção dos CA.

Figura 6-12- Relação de ciclos de adsorção-oxidação e eficiências de regeneração do CA.



Fonte: O Autor, 2020.

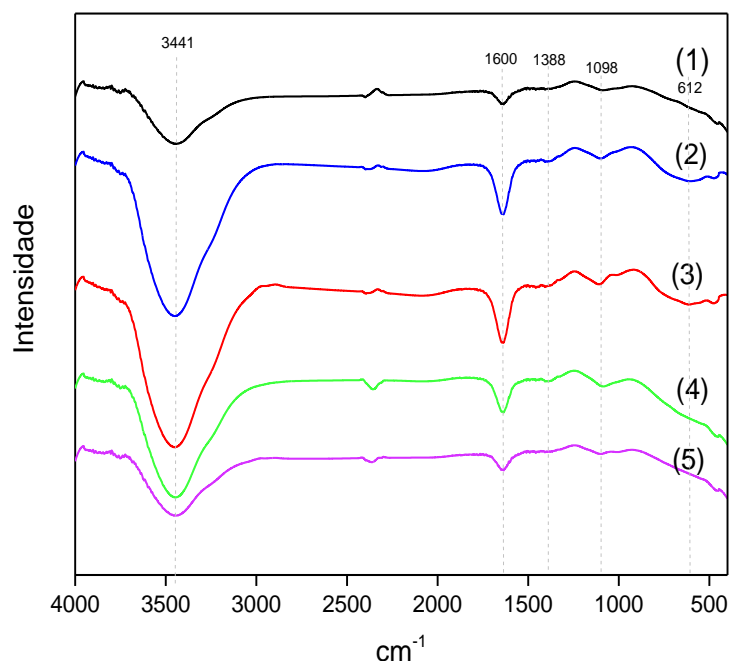
6.3.4 Caracterização de carvão ativado

A fim de avaliar o que os processos regenerativos poderiam causar na estrutura do material, foram realizados testes de caracterização antes e após os processos de regeneração. Por meio dos espectros de FTIR, mostrados na Figura 6-13 (a), foi possível observar aspectos importantes sobre a eficiência do processo.

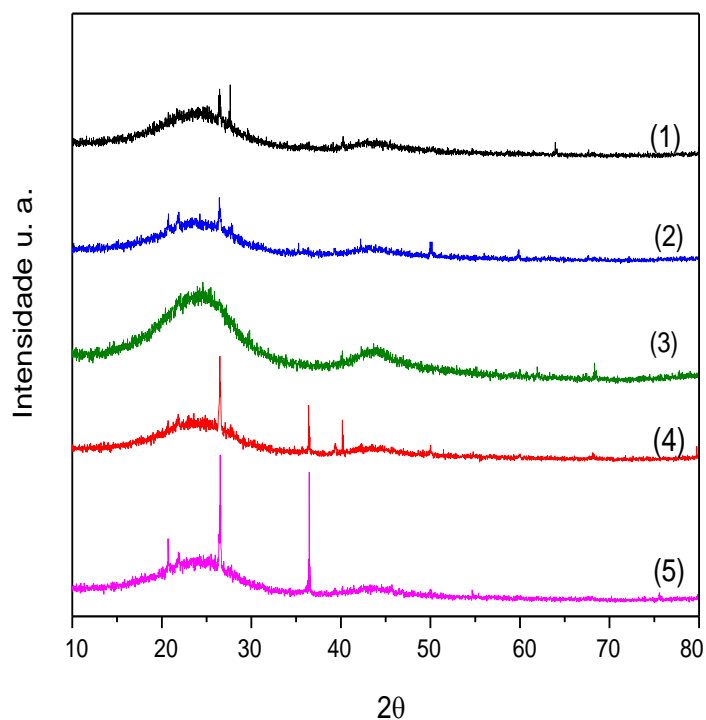
Os espectros da CA saturado com AM (Figura 13a (2)), mostraram um aumento na intensidade dos picos, quando comparados com a CA bruto (Figura 13a (1)), sem apresentar deslocamento de posição. Além disso, a maior intensidade do pico característico do AM em 1600 cm^{-1} , referindo-se ao alongamento C=C (KUMPAN et al., 2017) confirmam a presença de AM na superfície do material. Após a regeneração por fotólise e peroxidação (Figuras 13a (3) e (4)), os espectros apresentam características muito semelhantes com o carvão saturado (Figura 6-13a (2)), indicando a presença de AM na superfície do material, o que corrobora os baixos percentuais observados nestes ensaios. Após a regeneração por Fenton (Figura 6-13a (5)) uma grande semelhança entre com os espectros do carvão bruto (Figura 6-13a – (1)) foi observada. Esses resultados corroboram com ideia que nessas condições grande parte do poluente adsorvido na superfície do material foi oxidado.

Figura 6-13- (a) Espectro de infravermelho e (b) difratogramas de raios X para amostra de CA (1) bruto (2) Saturado com AM e após tratamento com (3) Fotólise (4) oxidação com peróxido e (5) Fenton.

a)



b)



Fonte: O Autor, 2020.

A Figura 6-13 (b) mostra os resultados obtidos na análise de DRX. De acordo com o padrão de raio-X de CA, os difratogramas apresentaram característica predominante de um sólido amorfo, com picos no intervalo 20° - 30° que se referem à estrutura de empilhamento das camadas aromáticas (grafite 002) e picos pontiagudos que indicam a presença de componentes inorgânicos diversos. O pico agudo em $2\theta = 26^{\circ}$ é originado pela presença de SiO_2 cristalino (TAGAKI, et al., 2004; LIU, et al, 2012). Este pico aparece no CA bruto (Figura 6-13b – (1)), depois de saturado e tratado por fotólise quase desaparece (Figura 6-3b – (2) e (3)). Após o tratamento com peróxido de hidrogênio e reagentes de Fenton (Figura 6-13b – (4) e (5)) esses picos reaparecem. Este achado além de corroborar com os resultados de FTIR em termos de eficiência dos processos estudados na regeneração do CA, pode indicar que a reação de Fenton além de remover AM adsorvido CA limpou as impurezas oriundas do processo de produção, devido ao aumento da cristalinidade dos compostos inorgânicos.

Observando os resultados, a reação de Fenton foi o processo mais promissor. Para um melhor entendimento do que esse tratamento pode causar na estrutura do material, foram realizadas análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Com base nos dados apresentados nos testes de regeneração da reação de

Fenton, é possível notar que, embora resultados bastantes relevantes tenham sido alcançados, foi observada uma perda da capacidade adsorptiva do carvão de aproximadamente 30%, alguns fatores importantes podem explicar este comportamento como a mudança na morfologia do material.

A Tabela 6-2 mostra uma comparação da análise de EDS do material antes e após o processo de regeneração por Fenton, e os resultados mostraram pouca variação estatística no conteúdo dos elementos presentes na superfície, indicando que o material permaneceu estável mesmo em um processo altamente oxidativo. A falta de deterioração do CA sob condições oxidativas agressivas é atribuída à oxidação preferencial dos contaminantes alvo em relação à oxidação das superfícies de CA.

Na Tabela 6- 2 também foi possível observar a presença de ferro após o processo de regeneração de Fenton, o que pode explicar o pico em torno de $2\theta = 37^\circ$ no padrão de DRX (Fig. 13 b – (4)), atribuído à possível presença de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 na estrutura do CA (ZHAO, et al., 2010; LASSOUED, et al., 2017; ORDOUKHANI, et al., 2016).

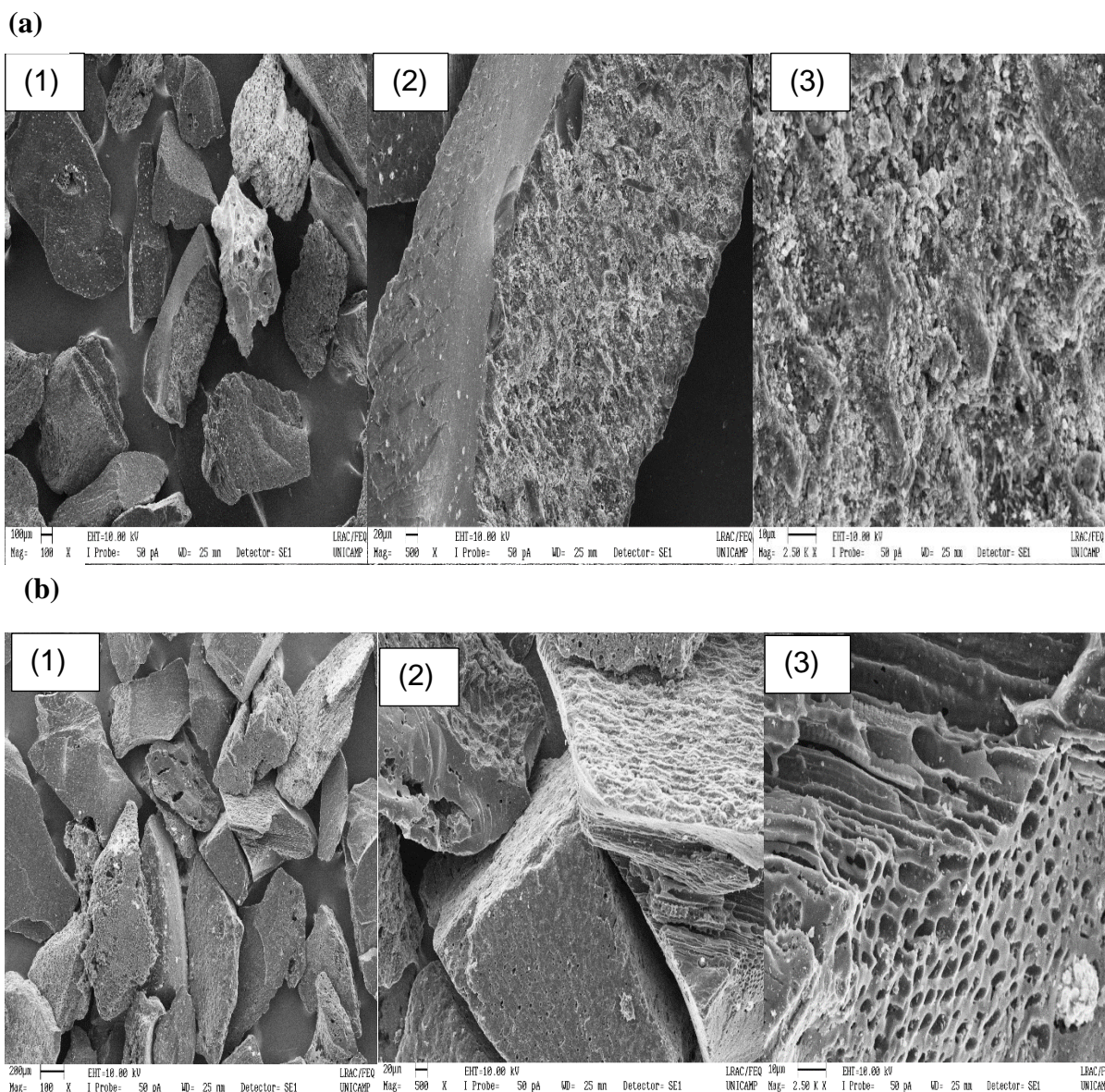
Tabela 6-2. Comparação entre a análise EDS do carvão ativado antes e após a regeneração pela reação de Fenton.

Material	C	O	Mg	Si	Ca	Fe	K
Antes	88.75	10.70	–	0.27	–	–	0.28
Depois	86.77	12.09	0.21	0.19	0.33	0.40	–

Fonte: O Autor, 2020.

A Figura 6-14 mostra as análises MEV para o material antes e depois do processo de oxidação com reagentes de Fenton. De acordo com os resultados de MEV obtidos, foi possível observar que houve mudanças na estrutura do material. O aumento no diâmetro dos poros observado pode explicar a perda de eficiência do processo, uma vez que este parâmetro influencia diretamente na capacidade de adsorção do material.

Figura 6-14- Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra CA antes (a); e após o processo de oxidação por Fenton (b) com aumento de 100 (1) e 500 (2) e 2500 vezes (3).



Fonte: O Autor, 2020.

6.4 Conclusão

A técnica de adsorção é fortemente atrelada à viabilidade econômica, portanto, produzindo materiais que possam ser reutilizados diminuindo o custo total do processo, torna a técnica mais importante. Neste trabalho foram testados três métodos para dessorver um poluente orgânico modelo, o azul de metileno, da superfície do carvão ativado para fins de reutilização. Entre as reações de fotólise, peróxido de hidrogênio e Fenton, esta última atingiu os maiores valores de recuperação de CA para ser utilizada em novos ciclos experimentais de

adsorção de poluentes. A eficiência de regeneração desses métodos foi avaliada com corroboração da caracterização do material por MEV, FT-IR, DRX e EDS. Os testes de fotólise mostraram que um máximo de 30% de regeneração foi alcançado após 2 h de reação. Na peroxidação os resultados mostraram que um máximo de 40% de regeneração foi alcançado quando a concentração do agente oxidante (H_2O_2) foi de 50 mmol L^{-1} . Por outro lado, foi observado efeito sinérgico do CA-Fe com H_2O_2 , atingindo um máximo de 71% de regeneração, com estabilidade constante durante 7 ciclos. A reação de Fenton mostra não ser apenas capaz de dessorver o poluente da superfície do CA, mas também limpar o carvão ativado bruto para impurezas originadas do processo de produção. Os resultados apresentados indicam uma alternativa econômica viável para reaproveitar CA e reduzir a quantidade de resíduos produzidos durante o processo de remoção do poluente da água.

6.5 Referencias

ACEVEDO, B. et al. Properties and performance of mesoporous activated carbons from scrap tyres, bituminous wastes and coal. **Fuel**, v. 151, p. 83-90, 2015.

AGHDASINIA, H.; ASIABI, H. R. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) by Iranian natural clays from aqueous solutions: equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Environmental Earth Sciences**, v. 77, p. 1-14, 2018.

AJALA, O. J.; NWOSU, F. O.; AHMED, R. K. Adsorption of atrazine from aqueous solution using unmodified and modified bentonite clays. **Applied Water Science**, v. 8, p. 1-11, 2018.

ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 170-183, 2012.

APHA (American Public Health Association), 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington (USA). pp. 1162–1325.

ASSES, N. et al. Congo Red Decolorization, and Detoxification by *Aspergillus niger*: Removal Mechanisms and Dye Degradation Pathway. **BioMed Research International**, 2018.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557-572, 2014.

BACCAR, R. et al. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1522-1529, 2009.

BAÑUELOS, J. A. et al. Novel Electro-Fenton Approach for Regeneration of Activated Carbon. **Environmental Science & Technology**, v. 47, p. 7327-7933, 2013.

BORGES, R. M. et al. Use of granular activated carbon filters associated with microorganisms to remove pharmaceuticals in drinking water treatment. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, 2016.

BRILLAS, E. A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.25, n.3, p.393-417, 2014.

CHAARI, I., et. al., Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. **Journal of Molecular Structure**, v. 1179, p. 672-677, 2019.

CHEN, M., et al. Catalysis of hydrogen peroxide with Cu layered double hydroxide for the degradation of ethylbenzene. **Chemosphere**, v. 225, p.157-165, 2019.

CHU, L.; WANG, J. Regeneration of sulfamethoxazole-saturated activated carbon using gamma irradiation, **Radiation Physics and Chemistry**, v. 130, p. 391-396, 2017.

CORREIA, J. et al. Adsorbents made from textile scraps: preparation, characterization and application for removal of reactive dye. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 20, p.839-853, 2018.

DUAN, X. et al. Thermal regeneration of spent coal-based activated carbon using carbon dioxide: process optimisation, Methylene Blue decolorisation isotherms and kinetics. **Coloration Technology**, v. 128, p. 464-462, 2012.

FERROSO, F. Dye removal from aqueous solution using coal fly ash for continuous flow adsorption. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v.17, p.1907-1915, 2015.

FLORES, N. et al., Removal of tyrosol from water by adsorption on carbonaceous materials and electrochemical advanced oxidation process. **Chemosphere**, v.201, p. 807-815, 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Microwave-assisted regeneration of activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 234-240, 2012.

GARCÍA-OTÓN, M. et al. Electrochemical regeneration of activated carbon saturated with toluene. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 319–325, 2005.

GHATI, S. K.; SULAIMAN, I. D.; ABDULLA, N. I. Adsorption of congo red dye from aqueous solution onto natural and modified bauxite clays. **Baghdad Science Journal**, v. 14, p.167-180, 2017.

GODÍNEZ, L. A. et al. Novel Electro-Fenton Approach for Regeneration of Activated Carbon. **Environmental science & technology**, v.47, p. .7927-33, 2013.

GOH, P. S.; ISMAIL, A. F. A review on inorganic membranes for desalination and wastewater treatment. **Desalination**, v.434, p. 60-80, 2018.

GRANER, C. A. F; ZUCCARI, M. L.; PIMHO, S. Z. Determinação da demanda química de oxigênio em águas por espectrofotometria simultânea dos íons crômio (III) e dicromato. **Eclética Química**, 1998.

HE X. Et al. Ozone regeneration of granular activated carbon for trihalomethane control. **Journal of Hazardous Materials**, v.326, p.101-109, 2017.

HE, J. et al. Novel polyoxometalate@g-C₃N₄ hybrid photocatalysts for degradation of dyes and phenolic. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.456, p. 15-21, 2015.

HONG, M. et al. Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 363-372, 2019.

HUANG, H. et al. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under vacuum ultraviolet irradiation. **Catalysis Today**, v. 201, p. 189-194, 2013.

Jl, J. et al. Multiple response optimization for high efficiency energy saving treatment of rhodamine B wastewater in a three-dimensional electrochemical reactor. **Journal of Environmental Management**, v.218, p.300-308, 2018.

KANG, H. et al. Sandwich morphology and superior dye-removal performances for nanofiltration membranes self-assembled via graphene oxide and carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 428, p. 990-999, 2018.

KATSOU, E. et al. Regeneration of natural zeolite polluted by lead and zinc in wastewater treatment systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 189, p. 773-786, 2011.

KAUSAR, A. et al., Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v.256, p.395-407, 2018.

KUMPAN, N. et al. Ferrocenated nanocatalysts derived from the decomposition of ferrocenium in basic solution and their aerobic activities for the rapid decolorization of methylene blue and the facile oxidation of phenylboronic acid. **The Royal Society of Chemistry**, v.7, p. 5759-5763, 2017.

LASSOUED, A. et al. Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. **Results in Physics**, v. 7. p. 3007-3015, 2017.

LEMLIKCHU, W. et al. Kinetic study of the adsorption of textile dyes on synthetic hydroxyapatite in aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.32, p.233-237, 2015.

LIANG, X. et al. Sorption of metal cations on layered double hydroxides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 433, p. 122–131, 2013.

LIM, J. W. et al. Bioregeneration of spent activated carbon: Review of key factors and recent mathematical models of kinetics. **Chinese Journal of Chemical Engineerin**, v. 26, p. 893-902, 2018.

LIU, Y. et al. Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption. **Desalination and Water Treatment**, v. 46, 2012.

MA, S. et al. Synthesis of catalytic polypropylene membranes enabling visible-light-driven photocatalytic degradation of dyes in water. **Journal of Membrane Science**, v.453, p. 221-229, 2014.

MACHADO, E. L. et al. Use of Ozonization for the Treatment of Dye Wastewaters Containing Rhodamine B in the Agate Industry. **Water, Air, & Soil Pollution**, v.223, p. 1753-1764, 2012.

MAHARANA, D. et al., Electrochemical oxidation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by metal-oxide-coated Ti electrodes, **Chemosphere**, v. 136, p. 145-152, 2015.

MANAI, I. et al. Industrial textile effluent decolourization in stirred and static batch cultures of a new fungal strain *Chaetomium globosum* IMA1 KJ472923. **Journal of Environmental Management**, v.170, p. 8-14, 2016.

MARTÍN, J. M. et al. Regeneration of siloxane-exhausted activated carbon by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 501-508, 2015.

MARTÍNEZ F. et al. Chemical surface modified-activated carbon cloth for catalytic wet peroxide oxidation of phenol. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 89, 2014.

MELO, R. P. F. et al. Removal of Direct Yellow 27 Dye by Ionic Flocculation: The Use of an Environmentally Friendly Surfactant. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 20, p. 459-465, 2017.

MELO, R. P. F. et al. Removal of Reactive Blue 14 dye using micellar solubilization followed by ionic flocculation of surfactants. *Separation and Purification Technology*, v. 191, p. 161-166, 2018.

MIGLIORINI, J. R. et al. Efficiency study and mechanistic aspects in the Brilliant Green dye degradation using BDD/Ti electrodes. **Diamond and Related Materials**, v.65, p.5-12, 2016.

MIKLOS, D.B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

NAVALON, S.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 1-26, 2010.

NAVEA, J. G. et al., Water Adsorption Isotherms on Fly Ash from Several Sources. **Langmuir**, v. 33, p.10161-10171, 2017.

NIDHEESH, P. V. Graphene-based materials supported advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v.24, p. 27047–27069, 2017.

NOGUEIRA, R. F.P., OLIVEIRA, M. C., PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v.66, p. 86-91, 2005.

OMER, O. S. et al. Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, p. 615- 623, 2018.

ORDOUKHANIAN, J.; KARAMI, H.; NEZHADALI, A. One-step paired electrochemical synthesis of iron and iron oxide nanoparticles Materials. **Science-Poland**, v.34, 2016.

OTURAN, M. A. et al. Regeneration of Activated Carbon Fiber by the Electro-Fenton Process. **Environmental Science Technology**, v. 52, p.7450–7457, 2018.

PAZ, A. et al. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. **Chemosphere**, v. 181, p. 168-177, 2017.

- PEREIRA, W.S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v.28, n.1, p.130-136, 2005.
- PETER, A. et al. UV Light-Assisted Degradation of Methyl Orange, Methylene Blue, Phenol, Salicylic Acid, and Rhodamine B: Photolysis Versus Photocatalysis. **Water, Air, & Soil Pollution**, v.41, 2017.
- RAMAN, C. D.; KANMAN. S. Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. **Journal of Environmental Management**, v.177, p. 341-355, 2016.
- RAMESH, K. et al. Removal of colour and chemical oxygen demand from textile effluent by Fenton oxidation method. **Current Science**, v. 113, 2017.
- REGTI, A. R. et al. Experimental, and theoretical study using DFT method for the competitive adsorption of two cationic dyes from wastewaters. **Applied Surface Science**, v.390, p.311-319, 2016.
- SALAZAR, R. et al. Electrochemical degradation of industrial textile dye disperse yellow 3: Role of electrocatalytic material and experimental conditions on the catalytic production of oxidants and oxidation pathway. **Chemosphere**, v.198, p. 21-29, 2018.
- SALVADOR, F. et al. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, p. 277-296, 2015.
- SATILMIS, B.; BUDD P. M. Selective dye adsorption by chemically-modified and thermally-treated polymers of intrinsic microporosity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 492, p. 81-91, 2017.
- SHAABAN, A. et al. Characterization of Biochar Derived from Rubber Wood Sawdust through Slow Pyrolysis on Surface Porosities and Functional Groups. **Procedia Engineering**, v.68, p. 365-371, 2019.
- SHABBIR, S. et al. Periphyton biofilms: A novel and natural biological system for the effective removal of sulphonated azo dye methyl orange by synergistic mechanism. **Chemosphere**, v. 167 p. 236-246, 2017.
- SOUZA, G. E. et al. Adsorption of anti-inflammatory drug diclofenac by MgAl/layered double hydroxide supported on Syagrus coronata biochar. **Powder Technology**, v. 364, p. 229-240, 2020.
- SUGANYA, S.; SENTHIL KUMAR, P. Kinetic and thermodynamic analysis for the redemption of effluents containing Solochrome Black T onto powdered activated carbon: A validation of new solid-liquid phase equilibrium model. **Journal of Molecular Liquids**, v. 259, p.88-101, 2018.
- SUN, Y. et al. Regeneration of activated carbon saturated with chloramphenicol by microwave and ultraviolet irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 264-270, 2017.

SYDORCHUK, V. et al. Activated carbons with adsorbed cations as photocatalysts for pollutants degradation in aqueous medium. **Adsorption**, v.25, p. 267-278, 2019.

TAGAKI, H. et al., XRD analysis of carbon stacking structure in coal during heat treatment. **Fuel**, v. 83, p. 2427-2433, 2004.

TATLIER, M.; MUNZ, G.; HENNINGER, S. K. Relation of water adsorption capacities of zeolites with their structural properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.264, p.70-75, 2018.

TEOW, Y.H.; NORDIN, N.I.; MOHAMMAD, A.W. Green synthesis of palm oil mill effluent-based graphenic adsorbent for the treatment of dye-contaminated wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 2, p.1-11, 2018.

TRAKAL, L. et al. AMOchar: Amorphous manganese oxide coating of biochar improves its efficiency at removing metal (loid) from aqueous solutions. **Science of The Total Environment**, v. 625, p. 71-78, 2018.

TREVISANE, J. L. B. et al. Influence of pH and concentration on the decolorization and degradation of BR red azo dye by ozonization. **Acta Scientiarum Technology**, v. 40, 2018.

VASSILIKOGIANNAKIS, G. et al. Methylene Blue as a Photosensitizer and Redox Agent: Synthesis of 5-Hydroxy-1H-pyrrol-2 (5H) -ones from Furans. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, p.6283- 6287, 2015.

VELASCO, L. F., FONSECA, I. M., PARRA, J. B., LIMA, J. C. ANIA, C. O. Photochemical behaviour of activated carbons under UV irradiation. **Carbon**, v. 50, p. 249-258, 2012.

VELO-GALA, I., LÓPEZ-PEÑALVER, J. J., SÁNCHEZ-POLO, S. RIVERA-UTRILLA, J. Activated carbon as photocatalyst of reactions in aqueous phase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142-143, p. 694-704, 2013.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A. Review on chemical coagulation/flocculation Technologies for removal of colour from textile wasterwaters. **Journal Environmental Management**, v.93, n.1, p. 154-168,2012.

WANG, X. New surface cross-linking method to fabricate positively charged nanofiltration membranes for dye removal. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 93, p. 2281-2291, 2018.

XIAO, Y.; HILL, J. M. Benefit of Hydrophilicity for Adsorption of Methyl Orange and Electro-Fenton Regeneration of Activated Carbon-Polytetrafluoroethylene Electrodes. **Environmental Science Technology**, v. 52, p. 11760–11768, 2018.

YANG, H. et al. Microwave desorption and regeneration methods for activated carbon with adsorbed radon. **Adsorption**, v.25, p.173-185, 2019.

Yi, F. et al. Effect of activated carbon fiber anode structure and electrolysis conditions on electrochemical degradation of dye wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p 79-87, 2008.

ZAFAR, M.S. et al. Removal of residual carcinogenic dyes from industrial wastewater using flocculation technique. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v..24, p.69-76, 2018.

ZANELLA, O., et al. Electrochemical regeneration of phenol-saturated activated carbon – proposal of a reactor. **Carbon**, v.48, p.2734-2745, 2010.

ZANELLA, O.; TESSARO, I. C.; FÉRIS, L. A. Desorption- and Decomposition-Based Techniques for the Regeneration of Activated Carbon. **Chemical Engineering Technology**, v. 37, p. 1447-1459, 2014.

ZHAN, J. et al. Electro-peroxone regeneration of phenol-saturated activated carbon fiber: The effects of irreversible adsorption and operational parameters. **Carbon**, v. 109, p. 321-330, 2016.

ZHANG, H. et al. Hollow porous organic polymer: High-performance adsorption for organic dye in aqueous solution. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v.55, p.1329-1337, 2017.

ZHAO, X. et al. Phase-controlled preparation of iron (oxyhydr)oxide nanocrystallines for heavy metal removal. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, p. 2853-2864, 2010.

ZHOU, M. H.; LEI, C. Electrochemical regeneration of activated carbon loaded with p-nitrophenol in a fluidized electrochemical reactor. **Electrochimica Acta**, v. 21, p. 4489-4496, 2006.

ZHOU, W. et al. “Self-cleaning” electrochemical regeneration of dye-loaded activated carbon. **Electrochemistry Communications**, v. 100, p. 85-89, 2019.

ZHU, C.; GUO, J. Calcium alginate-coated electrospun polyhydroxybutyrate/carbon nanotubes composite nanofibers as nanofiltration membrane for dye removal. **Journal of Materials Science**, v. 53, p. 14801- 14820, 2018.

ZHU, R. et al. Direct degradation of dyes by piezoelectric fibers through scavenging low frequency vibration. **Chemical Physics Letters**, v. 702, p. 26-31, 2018.

CAPÍTULO 7

REGENERAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CARVÃO ATIVADO SATURADO COM POLUENTE ORGÂNICO

RESUMO

Neste trabalho a eficiência da tecnologia eletroquímica na regeneração de carvão ativado (CA) saturado com Azul de Metileno (AM), um corante catiônico, foi avaliada usando reator eletroquímico desenvolvido no próprio laboratório no qual o CA compõe o eletrodo. Nesses ensaios, correntes catódicas e anódicas foram aplicadas ao sistema e seu efeito nas interações AM-CA foram estudados. A influência de dois parâmetros operacionais foi avaliada: o meio eletrolítico (Na_2SO_4 (0,1M), H_2SO_4 (0,1M), NaCl (0,1 M), e NaOH (0,1 M)) e a corrente aplicada (0,05 e 0,1 A). A eficiência do processo foi avaliada através da capacidade de adsorção do CA após o processo de regeneração e da variação nas propriedades do adsorvente analisadas através de FTIR e MEV e BET antes e após o processo de regeneração. A fase líquida foi analisada através demanda química de oxigênio (DQO). Dos resultados obtidos verificou-se que de modo geral o tratamento eletroquímico mostrou-se bastante eficiente na devolução da capacidade adsorptiva do CA, tendo sido alcançadas eficiências máximas de, aproximadamente, 79% e 84% quando o eletrodo de TFC-CA foi submetido a correntes anódica e catódica, respectivamente, em meio reacional contendo Na_2SO_4 como eletrólito em uma corrente de 0,1 A. Além disso, a estabilidade do material também foi avaliada através de ciclos adsorção-regeneração e os resultados mostraram de forma geral que a reação catódica apresenta uma boa estabilidade, sendo recuperada quase que totalmente a capacidade de adsorção do material por 8 ciclos consecutivos.

7.1 Introdução

A presença de corantes em águas residuais tem nos últimos anos recebido crescente atenção pois, embora apresentem natureza orgânica, a complexa estrutura dessas substâncias as tornam bastante estáveis dificultando a sua biodegradação (CARDOSO et al., 2011; PELÁEZ-CID et al., 2013). Quando presentes em corpos d'água, esses compostos são extremamente perigosos devido, principalmente, à sua natureza estética que conferem cor ao meio, mesmo em baixas concentrações, interferindo na fotossíntese dos organismos aquáticos, além de apresentar alta toxicidade e potencial risco carcinogênico (CARDOSO et al., 2011; MOHAMMAD et al., 2011; TANG; LO; KAN, 2018).

A persistência desses compostos aos tratamentos convencionais fez com que nos últimos anos inúmeros esforços tenham sido dedicados à proposta de sistemas de tratamento que promovam, de fato, a remoção desses contaminantes. Dentre os quais, o processo de adsorção com carvão ativado tem recebido bastante destaque, sendo considerado um dos métodos mais eficazes no tratamento de efluentes contendo contaminantes orgânicos (LIPATOVA; MAKAROVA; YUSOVA, 2018; MIJOWSKA; KONICKI; MOSZYN, 2017; ZHOU; LÜ; LUO, 2017).

Embora bastante eficiente, essa tecnologia apresenta na prática uma importante limitação relacionada a perda da capacidade adsorptiva do material, devido à alta concentração de poluentes retidas em sua superfície (BACCAR et al., 2009; DUAN; KANNAN, 2012; LEONG et al., 2018). No entanto, a capacidade de regeneração e reutilização do CA tornam a utilização dessa tecnologia economicamente viável (CARDOSO et al., 2011; LEDESMA et al., 2014; MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018).

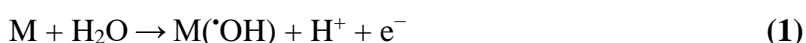
Dentre as técnicas mais comumente utilizadas para regenerar o CA, o tratamento térmico apresenta-se como a única técnica comercialmente viável (FOO; HAMEED, 2012; OLADEJO et al., 2020). No entanto, as limitações associadas ao emprego dessa tecnologia como (i) alto custo, (ii) modificação nas propriedades do CA, e (iii) possível produção de subprodutos perigosos (GAMAL et al., 2018a), fizeram com que novas propostas de tratamentos que permitam não só a remoção dos contaminantes sorvidos, mas também devolvam a capacidade adsorptiva dos adsorventes, fossem investigados, entre os quais podemos citar o tratamento por via eletroquímica (BOUAZIZ et al., 2017; ZANELLA et al., 2016).

Com eficiência comprovada por diversos autores (NARBAITZ and Cen, 1994; Zhou and Lei, 2006; Zanella et al., 2016; Zhou et al., 2019), a regeneração de CA saturado com compostos orgânicos via eletroquímica é considerada uma das técnicas mais eficazes e

promissoras, por apresentar vantagens em relação aos métodos convencionais, como: fácil operação, baixo consumo de energia e tempo e o uso do elétron como o único reagente (MORALL et al., 2010). Além disso, de acordo com Garcia-Oto'n et al., essa tecnologia dificilmente causa modificação na estrutura do material.

O mecanismo associado a esse tipo de tratamento envolve os processos de eletrodessorção, responsável pela regeneração do CA, seguidos da oxidação dos poluentes em um produto não tóxico e/ou a total mineralização do contaminante desorvidos da superfície do CA, o que evita a necessidade de tratamentos secundários da solução resultante de lixiviados. Esta possibilidade torna essa tecnologia ainda mais atraente (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018; ZANELLA; TESSARO, 2014).

Sendo assim, a eficiência desse processo é dependente, entre outros fatores, do poder de oxidação do ânodo e da configuração do reator utilizado. Dentre os materiais anódicos mais comumente utilizados na degradação de compostos orgânicos os eletrodos do tipo- DSA tem despontando como uma opção viável, em processos chamados de processos de oxidação eletroquímica avançada (POEA) (SANDOVAL et al., 2019). Nestes processos a oxidação anódica, ocorre através da oxidação da água em um ânodo (M) com alto potencial para gerar radical hidroxila adsorvido $M(\bullet OH)$ como intermediário da reação (Eq.(1)) (GONZ et al., 2018).



Embora pouco relatado da literatura, a utilização do tecido de fibra de carbono (TFC) como eletrodo apresenta-se como uma alternativa promissora, uma vez que esses materiais podem formar um ânodo estável que pode ser usado para degradar efetivamente poluentes orgânicos (YUAN et al., 2019) de forma direta (Eq. (2) e (3)) ou de indireta, pelo eletrogeração de espécies altamente oxidantes ($\bullet OH$) (Eq. (4) e (5)) (BAYRAM; AYRANCI, 2011).



Esses materiais apresentam alta área superficial específica, desenvolvida estrutura de poros e propriedades elétricas, como baixa resistência e alta condutividade. Além de fácil

manuseio, o que explica serem a forma do CA mais amplamente utilizado como eletrodo (BAYRAM; AYRANCI, 2011). No entanto, poucos estudos relatam sobre a utilização de CA como eletrodos, uma vez que quando polarizado esses materiais podem agir como microeletrodos e ajudar na degradação das espécies contaminantes (LOKLINDT et al., 2019; MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018). Além de contribuírem para aumentar o coeficiente de transferência de massa e reduzir o consumo de energia (WEI et al., 2010).

Desta forma essa pesquisa visa explorar as propriedades apresentadas pelo tecido de fibra de carbono e a sua eficiência na oxidação de compostos orgânicos para produzir um reator eletroquímico em batelada, no qual o CA saturado pudesse ser inserido, tornando-se parte integrante do eletrodo, ajudando na degradação do poluente dessorvido. O efeito de parâmetros operacionais como intensidade de corrente (*i*), composição eletrolítica e tempo foram avaliados. Além disso, a oxidação do AM foi avaliada através da Demanda Química de Oxigênio (DQO).

7.2 Experimental

7.2.1 Materiais e Reagentes

O carvão ativado (CA) utilizado como material adsorvente foi adquirido comercialmente da Pelegrini Carbon, Brasil, triturado e peneirado em partículas com diâmetro que variavam entre 0,297-0,42 mm. Como poluente modelo foi utilizado o Azul de Metileno (AM, $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) adquirido da Synth, Brasil. A partir de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) ambos adquirido da Panreac, Brasil, e cloreto de sódio (NaCl) e o sulfato de sódio (Na_2SO_4) adquiridos da Vetec, Brasil, foram preparadas soluções na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizadas como eletrólito suporte. Todos os produtos químicos utilizados neste estudo foram de grau analítico. O eletrodo de DSA[®] de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ foi obtido comercialmente da DeNOra (Brasil).

7.2.2 Caracterização

Os grupos funcionais na superfície de CA antes e após os tratamentos de regeneração foram determinados por um espectrofotômetro de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR) modelo IR PRESTIGE 21 (Shimadzu) com acessório de reflexão total atenuada (Attenuated total reflectance - ATR). Os espectros foram obtidos na região $4000-400 \text{ cm}^{-1}$. Outros dados de caracterização do adsorvente antes e após os processos de regeneração, foram

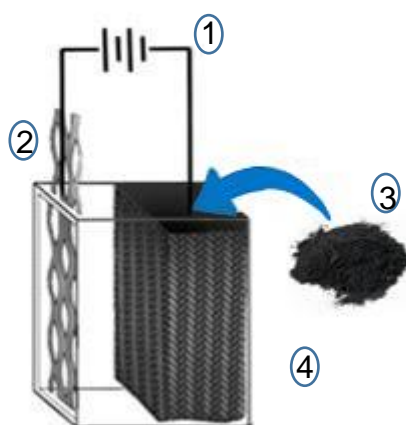
obtidos através de caracterizações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Jeol, JSM – 6610, para análise morfológica e BET, Quantachrome NOVA1200e, para análises texturais.

A caracterização eletroquímica do tecido de fibra de carbono (TFC) foi realizada via técnica de voltametria cíclica (VC) numa célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com o TFC como eletrodo de trabalho, um DSA[®] como contra-eletrodo, e um eletrodo de referência de hidrogênio. As caracterizações foram realizadas em Na₂SO₄, NaCl, H₂SO₄ e NaOH, todos na concentração de 0,1 mol L⁻¹, aplicando-se uma velocidade de varredura de 200 mV s⁻¹. Todos os experimentos de VC foram realizadas em um pontenciostato/galvanostato PGSTAT 302N da AUTOLAB.

7.2.3 Regeneração

Os experimentos de regeneração eletroquímica foram realizados em batelada em um reator projetado no laboratório, conforme mostrado na Figura 7-1.

Figura 7-1- Diagrama do reator eletroquímico.



Fonte: O Autor, 2020.

Onde: 1- Fonte de alimentação, 2- placa de DSA[®], 3-CA e 4- TFC.

Neste arranjo experimental, o tecido de fibra de carbono (12,5 x 12,5 x 45 mm) preenchido com o CA saturado atuou como ânodo e cátodo (dessa forma o CA poderia conduzir eletricidade e servir como parte do eletrodo). Uma placa de DSA[®] comercial (12,5 x 45 mm) de composição Ti/RuO₂TiO₂ foi usada como contra eletrodo. Ambos os eletrodos foram

conectados a uma fonte de alimentação (FA-3005/Instrutherm). Os experimentos foram conduzidos variando o eletrólito suporte (Na_2SO_4 (0,1M); H_2SO_4 (0,1M); NaCl (0,1 M); NaOH (0,1 M) e a corrente aplicada (0,05 e 0,1 A).

Após regenerado o CA foi submetido a novos testes de adsorção e a nova capacidade de adsorção (q_r) foi determinada. A eficiência de regeneração foi calculada conforme indicado na Equação 6.

$$\% \text{ regeneração} = \frac{q_r}{q} \times 100 \quad (6)$$

Onde: q_r é a capacidade de carga medida em equilíbrio após a reabsorção com adsorvente regenerado, e q é o carregamento inicial de adsorbato em equilíbrio.

A quantidade de AM desorvido do CA para a solução por unidade de massa do desorvente, Q_d (mg /g) em equilíbrio foi calculada conforme a Equação (7):

$$Q_d = (C_{\text{desorvido}} / m) * V \quad (7)$$

Onde: $C_{\text{desorvida}}$ é a concentração de corante desorvido (mg/L) na fase fluida em qualquer instante t , V é o volume de solução regenerante (L) e m é a massa de CA saturado utilizado (g) (KATSOU et al., 2011).

7.2.4 Técnicas Analíticas

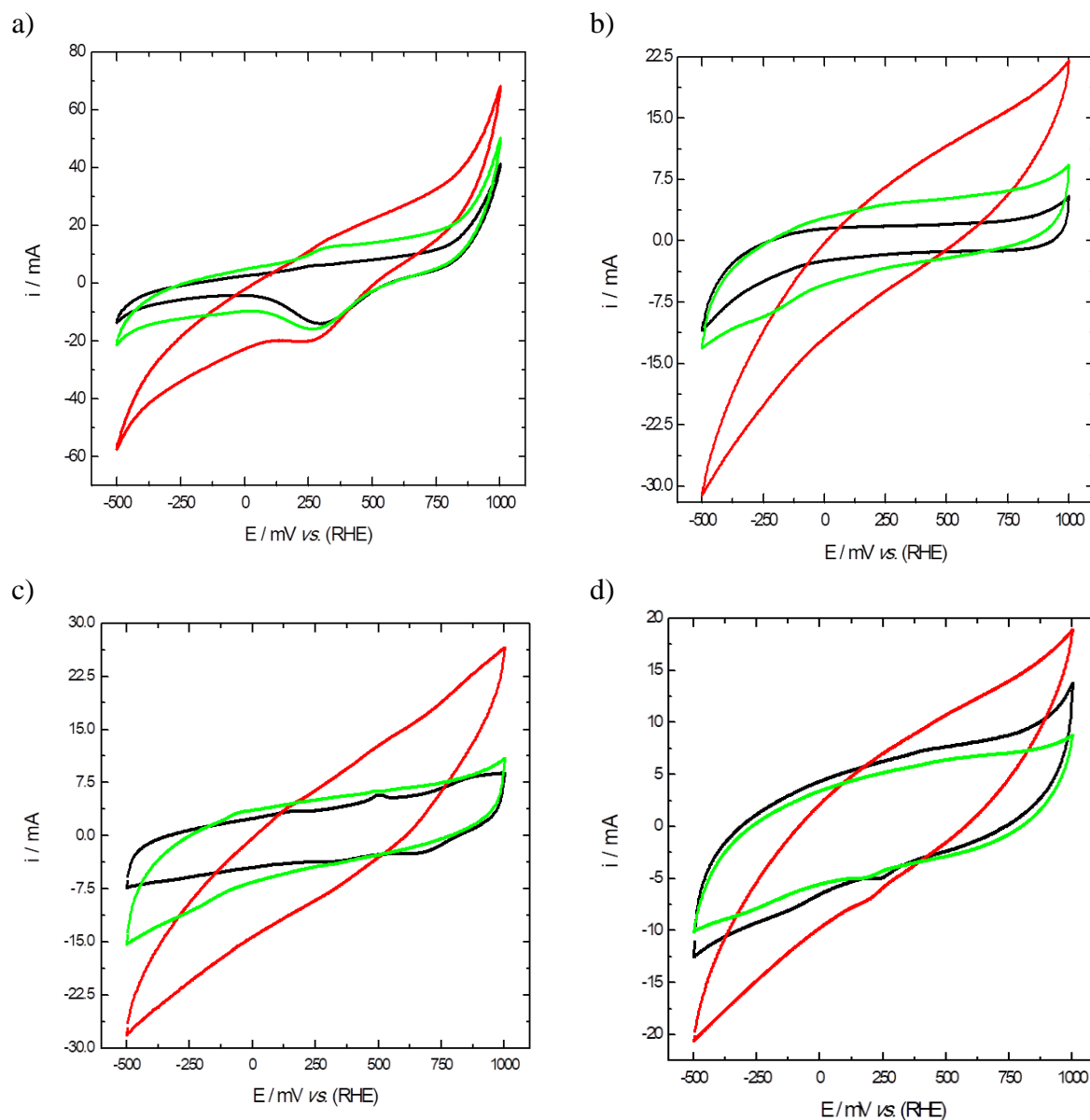
A degradação do composto orgânico, medida por Demanda Química de Oxigênio (DQO), foi determinada no espectrofotômetro Shimadzu MultiSpec 1501 Series; de acordo com a metodologia aplicada por Graner et al., 1998.

7.3 Resultados e Discussão

7.3.1 Caracterização do eletrodo de TCA-CA

As curvas de VC do eletrodo de TFC preenchidos ou não com CA obtidas em soluções (0,1M) de H_2SO_4 , Na_2SO_4 , NaOH e NaCl entre os limites de potencial de -0,5 e 1,0 V vs. ERH com velocidade de varredura de 200 mV s^{-1} são apresentados na Figura 7-2.

Figura 7-2- Voltamograma cíclico de: TFC (—), TFC + CA (—), CA verificação (—) em 0.1 mol L^{-1} de: (a) H_2SO_4 (b) Na_2SO_4 (c) NaOH e (d) NaCl , $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: O Autor, 2020.

Os resultados mostram, de forma geral, que o eletrodo apresentou um comportamento típico de um capacitor, isto é, apresenta um formato retangular e ausência de picos anódicos ou catódicos, indicando que não há reações redox no intervalo de potencial estudado. Esse comportamento é atribuído a alta área eletroquimicamente ativa, característica intrínseca desse tipo de material. No entanto, a adição do CA ao sistema fez com que o perfil da curva de VC apresentasse uma inclinação, o que pode indicar a diminuição da capacitância do eletrodo,

devido a um provável comportamento resultante da resistência à difusão de íons nos poros do CA. É possível que esse efeito seja causado pela alta velocidade de varredura, ou seja, os íons podem não ter tempo suficiente para difundir nos microporos do CA.

7.3.2 Efeito do eletrólito suporte na regeneração do CA na ausência de corrente

A influência dos diferentes tipos de soluções utilizadas como eletrólito suporte na regeneração eletroquímica do CA foram investigadas na ausência de corrente elétrica ($i=0$). Nesses ensaios as diferentes soluções eletrolíticas (Na_2SO_4 , NaCl , H_2SO_4 e NaOH , 0,1 M), colocadas em contato com o CA saturado durante 120 min e em temperatura ambiente, agem como eluente e a recuperação da capacidade adsorptiva do carvão ocorre essencialmente através do processo de dessorção e podem fornecer algumas informações sobre o mecanismo de adsorção (LIN et al., 2014).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7-1, baixos percentuais de dessorção foram alcançados independente da natureza da solução utilizada, sendo obtido um máximo de 28% em 0,1 M de H_2SO_4 . A baixa eficiência apresentada nesses ensaios pode estar associada a fatores como natureza, concentração e tempo de contato entre o CA saturado e o eluente não suficientes para modificar o equilíbrio de adsorção; e/ou indicar que a interação do corante com o CA ocorre de forma heterogênea, corroborando com os dados observados anteriormente, sendo desta forma, somente àquelas moléculas que interagem fracamente capazes de serem dessorvidas quando submetidas a estas condições.

Através dos resultados obtidos foi possível observar ainda uma certa correlação entre a natureza do eluente e a eficiência de dessorção. As soluções ácidas, neutras e básicas apresentaram porcentagens de dessorção máximas, intermediárias e mínimas, respectivamente, indicando que os agentes dessorventes que podem gerar mais cátions na solução, especialmente íons hidrogênio (H^+), são eluentes mais eficazes para a dessorção do AM. Estes resultados estão de acordo com os dados relatados por outros autores para regeneração química de CA saturado com AM usando soluções ácidas como agente regenerador (SHAH et al., 2015).

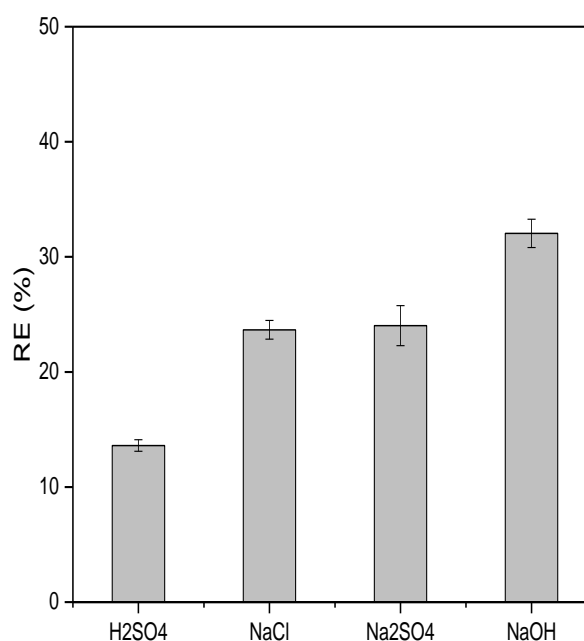
Tabela 7-1 Percentual de dessorção do AM em diferentes eluentes.

Eluente	Formula molecular	Natureza Química	Percentual de Dessorção (%) \pm SD ^a
Água destilada	H ₂ O	-	8.16 \pm 0.364
Cloreto de Sódio	NaCl	Sal	19.06 \pm 0.068
Sulfato de Sódio	Na ₂ SO ₄	Sal	18.59 \pm 0.068
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Ácido Inorgânico	28.41 \pm 0.33
Hidróxido de Sódio	NaOH	Base	10.36 \pm 0.10

Fonte: O Autor, 2020.

Na Figura 7-3 são apresentados os percentuais de regeneração para os diferentes eluentes utilizados e através dos dados apresentados uma importante relação entre os processos de dessorção e regeneração pôde ser observada.

Figura 7-3 - Influência da composição eletrolítica na regeneração do CA na ausência de corrente elétrica (i=0).



Fonte: O Autor, 2020.

De acordo com a Figura 7-3 em soluções alcalinas ($\text{pH} > 7$) foram obtidos os mais altos percentuais de regeneração (32%), seguidos dos ensaios realizados em condições neutras (Na_2SO_4 e NaCl , 24 e 23%, respectivamente) e ácidas (13%). Embora a dessorção de corantes catiônicos sejam favorecidas em eluentes ácidos (Tabela 7-1), devido a repulsão eletrostática provocada pelo aumento de locais carregados positivamente na superfície do carvão e/ou pela troca de íons H^+ , em excesso na solução, com os íons do AM adsorvidos (DANESHVAR et al., 2017), o aumento da acidez na superfície do carvão, favorecido nessas condições, pode reduzir sua capacidade de adsorção, o que justifica o baixo percentual de regeneração observado, resultados semelhantes foram encontrados por Rasool *et al.* (2015).

Nos ensaios em que foram utilizados eluentes alcalinos (NaOH), embora uma baixa dessorção tenha sido observada, os locais ativos com carga negativa (grupos OH^-) na superfície do CA são aperfeiçoados, o que atrai favoravelmente mais moléculas de AM aumentando assim o percentual de adsorção (ISLAM et al., 2017). Os percentuais de dessorção observados nos ensaios em que soluções salinas foram utilizados como eluente, devem-se principalmente ao fenômeno de troca iônica que ocorre entre moléculas de corante já fixadas no adsorvente e os íons de sódio abundantes na solução, nesses casos os percentuais de dessorção alcançado são bastante próximo do percentual de regeneração, sugerindo uma relação proporcional entre os processos.

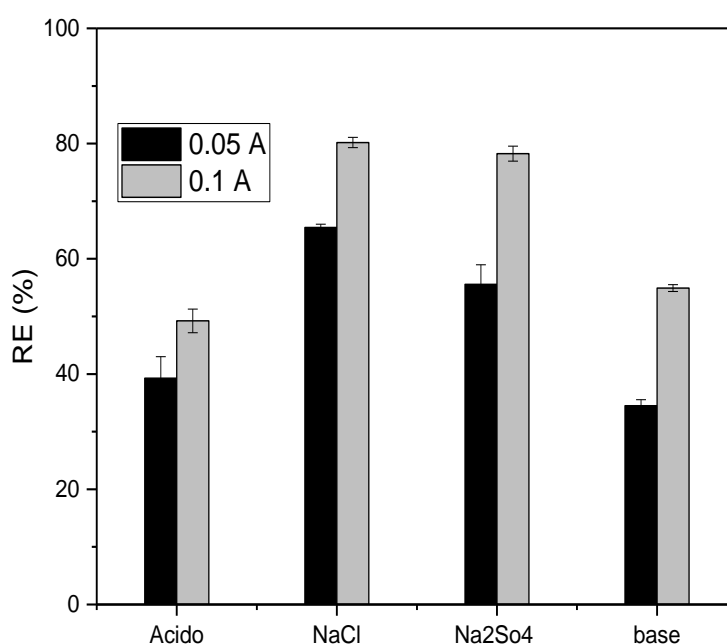
Esses resultados, de forma geral, indicam que os ciclos de adsorção/dessorção (nas condições estudadas) podem ter sua eficiência reduzida devido a recuperação parcial da capacidade adsorvente do CA que é provocada pela protonação de certos locais de sorção ou grupos funcionais presentes na superfície do CA quando utiliza-se um eluente ácido, ou pela saturação dos locais de ligação disponíveis no adsorvente pelas moléculas de corante AM quando uma base é utilizada como eluente. Embora sejam bastante utilizados devido a sua fácil operação, a eficiência desses processos é influenciada por vários fatores e apenas uma transferência de fase do contaminante é observada, sendo necessário o tratamento do eluente utilizado, o que torna esse processo economicamente e ambientalmente inviável (GAMAL et al., 2018b).

7.3.3 Regeneração Eletroquímica

7.3.3.1 Corrente Anódica

A Figura 7-4 resume o efeito do eletrólito suporte e da corrente elétrica aplicada no processo de regeneração eletroquímica do CA saturado após 2h de reação. Os resultados apresentados mostram que, de modo geral, percentuais de regeneração superiores aos observados no processo de regeneração química (Figura 7-3) foram alcançadas, evidenciando a eficiência do processo eletroquímico na recuperação da capacidade adsortiva do material.

Figura 7-4 -Eficiência de regeneração do CA em função corrente (0,05 A e 0,1 A) e do eletrólito durante e durante 2 horas de reação eletroquímica.



Fonte: O Autor, 2020.

A alta eficiência observada nesses ensaios deve-se essencialmente a polarização do CA provocada pela descarga de corrente elétrica ao qual o sistema é submetido e dependem fortemente da configuração do reator e da carga aplicada ao sistema. O reator eletroquímico utilizado neste experimento é constituído de um compartimento anódico sobre o qual o carvão é conectado, promovendo dessa forma uma polarização mais homogênea do CA saturado tornando o processo de dessorção, principal mecanismo de regeneração, mais efetivo (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018).

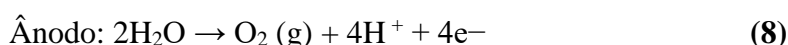
O efeito da polaridade aplicada ao sistema levou em consideração a natureza catiônica do adsorbato, pois nessas condições uma carga positiva se acumula na superfície do CA devido

a maior concentração de espécies desprotonadas na região da dupla camada ao redor do ânodo, e consequentemente do CA, favorecendo a dessorção do AM por repulsão eletrostática e aumentando os percentuais de regeneração (ZANELLA et al., 2016).

7.3.3.2 Efeito do eletrólito

O efeito do meio eletrolítico no desempenho da regeneração eletroquímica do CA pode ser observado na Figura 7-4. Uma eficiência máxima de 65% foi alcançada após 2 horas de eletrolise em baixas correntes (0,05 A) nos ensaios em que o NaCl está presente no meio reacional. A influência da composição eletrolítica foi evidenciada quando outras soluções (Na₂SO₄, H₂SO₄ e NaOH, 0,1M) foram testadas nas mesmas condições operacionais e menores percentuais de regeneração (55, 39, 34%, respectivamente) foram observados. Comportamento semelhante (sais > base e ácidos) também pôde ser observada em correntes maiores (0,1 A).

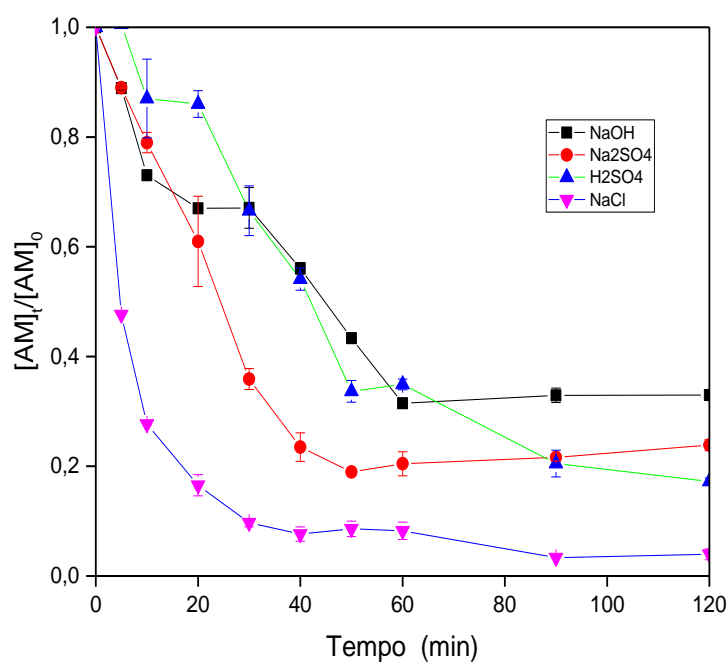
Esses resultados podem ser justificados, em parte, pela interferência do pH no processo de dessorção do CA como discutido anteriormente. Isso porque, após aplicação de uma corrente elétrica a região próxima à superfície do anodo (anólito), onde encontra-se também CA saturado, tornam-se mais ácidas devido a eletrogeração de íons H⁺ oriundos das reações de eletrolise da água (Equação (8)). Essas alterações no pH são muitas vezes suficientes para mudar o equilíbrio de adsorção entre o adsorvente e o adsorbato e promover processos de dessorção devido ao aumento da força de repulsão eletrostática entre compostos adsorvidos e grupos funcionais presentes na superfície do CA (KARIMI-JASHNI, A., & NARBAITZ, 2011). No entanto, embora o processo de dessorção seja favorecido nessas condições, um meio extremamente ácido pode diminuir a capacidade de adsorção do CA como discutido anteriormente, o que ajuda a explicar os baixos percentuais de regeneração obtidos quando ácidos são utilizados como eletrólitos. Em meios básicos e salinos condições menos extremas de acidez são alcançadas causando menos danos na superfície do material.



Além disso, a eletro-oxidação do poluente dessorvido é essencial na eficiência do processo, pois uma vez que a regeneração do CA ocorre através de um processo não espontâneo de dessorção e a polarização do CA é condicionada a aplicação da corrente elétrica, a mineralização de AM evita a reabsorção do poluente favorecendo o processo de dessorção e consequentemente aumentando o percentual de regeneração.

A degradação do poluente desorvido na superfície do anodo TFC, ocorre principalmente devido à geração eletroquímica do radical hidroxila na superfície do ânodo (Equações (3) e (4)) (WANG et al., 2006). A eficiência da utilização do ânodo de TFC na degradação do AM em diferentes eletrólitos foi estudada e os resultados, apresentados na Figura 7-5, mostram que uma alta eficiência foi observada. Resultados semelhantes foi encontrado por Yi e Chen (2008) na degradação do corante do vermelho de alizarina S com anodos de TFC, os autores observaram que um percentual de 89,9 % da redução da cor. Fan et al. (2008) estudaram a degradação do amaranço no eletrodo TFC, as taxas de remoção de DQO e TOC foram de cerca de 35 e 30% por eletro-oxidação.

Figura 7-5- Degradação do $[AM]=50\text{mg/L}$ com anodos de TFC.



Fonte: O Autor, 2020.

No entanto, os resultados observados indicam que, de forma geral, os processos de oxidação, nessas condições, não ocorreram apenas na superfície do eletrodo, e pode ser favorecido de acordo com o eletrólito utilizado, uma vez que a natureza do eletrólito exerce um papel significativo em processos eletroquímicos e conseqüentemente na oxidação/mineralização do poluente, devido à possível eletrogeração de espécies com diferentes potenciais de oxidação, que atuam indiretamente no processo.

A maior eficiência de regeneração observada nos ensaios em que o NaCl está presente no meio reacional, deve-se, neste caso, as reações de oxidação indireta ocasionadas pela eletrogeração de espécies ativas de cloro, como cloro livre (Cl_2), ácido hipocloroso ($HOCl$) ou íons hipoclorito (OCl^-) (Equações (9) - (12)) como observado por F. Duan et al. (2015), contribuindo na degradação e/ou decomposição de espécies orgânicas durante tratamentos eletroquímicos, independentemente ou simultaneamente a reações de degradação que ocorrem por meio de radicais hidroxila (ZHOU & LEI, 2016).



7.3.3.3 Efeito da Corrente

Na Figura 7-4 também são apresentados o efeito do aumento da corrente na eficiência do processo, os resultados mostraram que o aumento da corrente para 0,1 A, provocou um aumento nos percentuais de regeneração para todos as diferentes composições eletrolíticas estudadas sendo atingindo percentuais de 83%, 80%, 54% e 49% para os eletrólitos, Na_2SO_4 , NaCl, NaOH e H_2SO_4 , respectivamente.

Esses resultados podem ser justificados, pois quando uma maior corrente é aplicada no sistema, o potencial elétrico também aumenta e faz com que a superfície do CA mantenha uma carga superficial mais alta o que aumenta as repulsões eletrostáticas entre a superfície do CA e o contaminante (ZHAN et al., 2016). Além disso, a corrente aplicada controla a taxa de transferência de elétrons e a geração de $\bullet OH$ na superfície do eletrodo, sendo assim o aumento da corrente, resultam em taxas aumentadas de vias de reação direta e indireta o que aumenta consequentemente a eficiência do processo (MAHARANA et al., 2015).

7.3.3.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

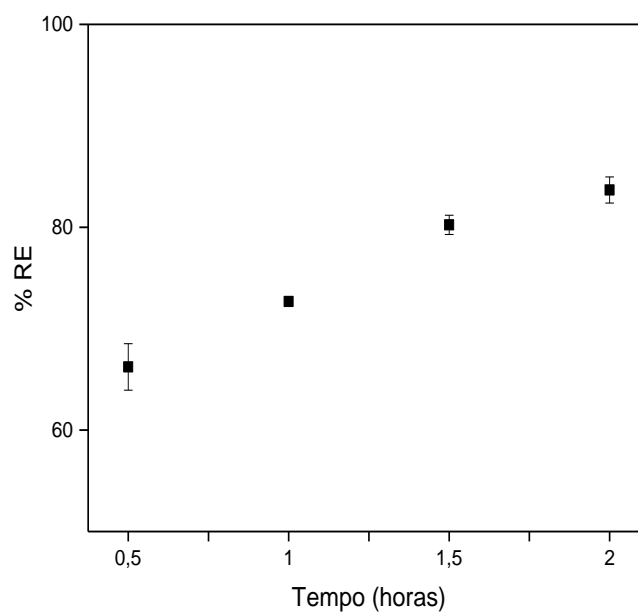
A análise da água residual é um importante parâmetro a ser analisado para validar a eficiência do processo e podem ajudar a explicar seu mecanismo. Os resultados mostraram que para todos os arranjos experimentais estudados, não foram encontrados vestígios de material

orgânico na solução residual. Esse resultado deve-se, possivelmente, a eficiente oxidação dos poluentes dessorvidos.

7.3.3.5 Efeito do tempo

O efeito do tempo na eficiência do processo também avaliado, para isso as variáveis utilizadas foram escolhidas considerando os ensaios anteriores (Na_2SO_4 e 0,1 A), os resultados apresentados na Figura 7-6, mostram que de forma geral em maiores tempos de eletrolise foram obtidas maiores eficiências do processo. Isso porque em tempos mais longos de tratamentos, ocorrem mais reações de dessorção/oxidação. No entanto o aumento de tempo reacional aumenta o custo energético do processo, além da possibilidade de alteração na superfície do carvão.

Figura 7-6 –Variação da eficiência de regeneração do CA em função do tempo de reação, aplicando uma corrente de 0,1 e Na_2SO_4 como eletrólito.

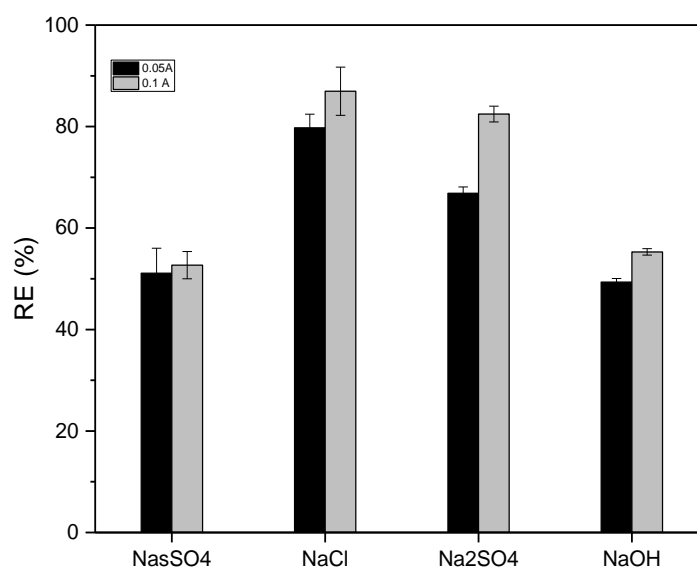


Fonte: O Autor, 2020.

7.3.3.6 Corrente Catódica

A Figura 7-7 resume o efeito do eletrólito suporte e da corrente elétrica aplicada ao processo de regeneração eletroquímica do CA saturado em um compartimento catódico. Através dos resultados apresentados pôde-se observar que uma boa eficiência foi alcançada nesses ensaios, sendo obtidos percentuais de regeneração superiores em comparação aos ensaios realizados em comportamento anódico. Comportamento semelhante foi obtido por Marriaga-Cabrales et al. (2020), na estudo da regeneração eletroquímica do CA saturado AM com eletrodos de BDD, os autores observaram que os melhores resultados, 76%, foram obtidos quando o CA saturado foi colocado no compartimento catódico.

Figura 7-7- Eficiência de regeneração catódica do CA em função corrente (0,05 A e 0,1 A) e do eletrólito durante e durante 2 horas de reação eletroquímica.



Fonte: O Autor, 2020.

Esses resultados são bastante interessantes pois, considerando que o cátodo é o eletrodo redutor e gera íons OH^- (Equação (13)) aumentando assim o pH local no cátodo e no eletrólito circundante (católito) e que nessas condições a adsorvibilidade do AM no CA são favorecidas é possível inferir que o mecanismo envolvido na reativação eletroquímica do CA, nesse caso, não ocorre exclusivamente por dessorção.



A polarização catódica do eletrodo de TFC-CA promove a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) tanto na superfície do TFC quanto na superfícies de microeletrodos de CA com maior eficácia quando O_2 é borbulhado (DUAN et al., 2015). As partículas de microeletrodo CA não apenas auxiliam na produção de H_2O_2 , mas também podem atuar como um catalisador para a decomposição de peróxidos de hidrogênio em espécies altamente oxidantes ($\bullet\text{OH}$), o mecanismo da reação AC- H_2O_2 ocorre por transferência de elétrons, assim como o mecanismo de Haber-Weiss (SANTOS et al., 2020) e estão indicados de forma resumida nas Equações (14)-(16). Nesse caso, os radicais hidroxila que se formam na superfície do CA ou próximos a ela, estão muito mais próximos de quaisquer contaminantes adsorvidos (em comparação com o ânodo de trabalho). O que resulta na remoção de contaminantes na superfície do CA e, conseqüentemente, na sua regeneração (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018).



7.3.3.7 Efeito do eletrólito

Na Figura 7-7 é apresentada a eficiência de regeneração do CA ativado quando aplicado uma corrente catódica em diferentes soluções eletrolíticas. Em geral, os percentuais de regeneração para ambas correntes estudadas, 0,05 A e 0,1 A, mostrou um tendencia semelhante ao observado no processo Anódico: $\text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{NaOH}$. A maior eficiência do NaCl, nessas condições, diferentemente do que foi discutido anteriormente, deve-se ao fato que as espécies de cloro eletrogeradas na superfície do eletrodo de DSA conforme indicados nas equações (11)-(14), possuem uma vida útil longa em comparação aos radicais $\bullet\text{OH}$ e podem se espalhar para a maior parte da solução promovendo a degradação de contaminantes orgânicos em solução e ajudar na eficiência do processo (OSSOWSKI et al., 2012). No entanto, a utilização de cloreto de sódio como eletrólito é bastante questionável, uma vez que pode resultar na cloração de compostos orgânicos formando organoclorados e, conseqüentemente, aumentar a toxicidade da solução (MANUEL et al., 2019).

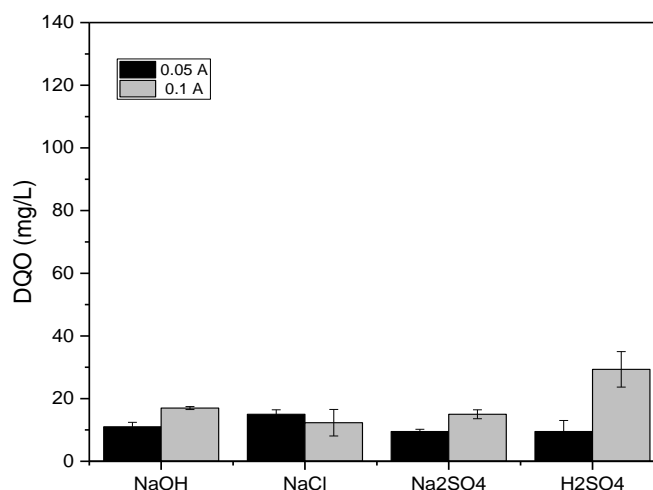
7.3.3.8 Efeito da Corrente

Na Figura 7-7 também são apresentados o efeito do aumento da corrente na eficiência do processo, os resultados mostraram que o aumento da corrente para 0,1 A, provocou um aumento nos percentuais de regeneração para todos as diferentes composições eletrolíticas estudadas sendo atingindo percentuais de 82%, 86%, 55% e 52% para os eletrólitos, Na₂SO₄, NaCl, NaOH e H₂SO₄, respectivamente. Esses resultados podem ser justificados pelo aumento na produção de H₂O₂ e conseqüentemente de \bullet OH nessas condições conforme observado por Sirés et al., (2014).

7.3.3.9 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Os resultados mostraram que para todos os arranjos experimentais estudados, foram encontrados vestígios de material orgânico na solução residual (Figura 7-8). Esses resultados ocorrem provavelmente devido às limitações de transferência de massa entre o poluente e o ânodo e / ou espécies oxidantes eletrogeradas e sugere que o tratamento catódico atinge maiores taxas de dessorção, enquanto o tratamento anódico atinge maiores taxas de degradação.

Figura 7-8 -DQO da água de regeneração.

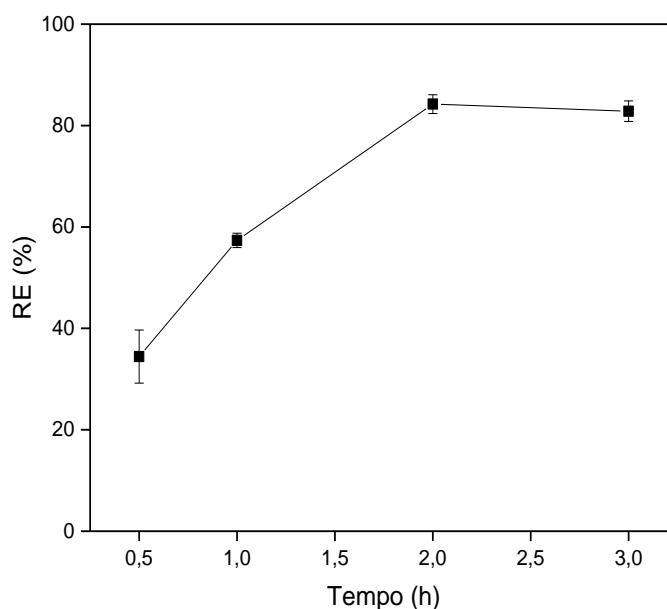


Fonte: O Autor, 2020.

7.3.3.10 Efeito do tempo

O efeito do tempo na eficiência do processo também avaliado, para isso as variáveis utilizadas foram escolhidas considerando os ensaios anteriores (Na_2SO_4 e 0,1 A), os resultados apresentados na Figura 7-9, mostram que de forma semelhante ao observado na regeneração anódica, em maiores tempos de eletrolise foram obtidas maiores eficiências do processo. Isso ocorre, possivelmente, porque nessas condições as taxas de produção/catalise de H_2O_2 são favorecidas.

Figura 7-9 - Variação da eficiência de regeneração do CA em função do tempo de reação, aplicando uma corrente de 0,1A e Na_2SO_4 como eletrólito



Fonte: O Autor, 2020.

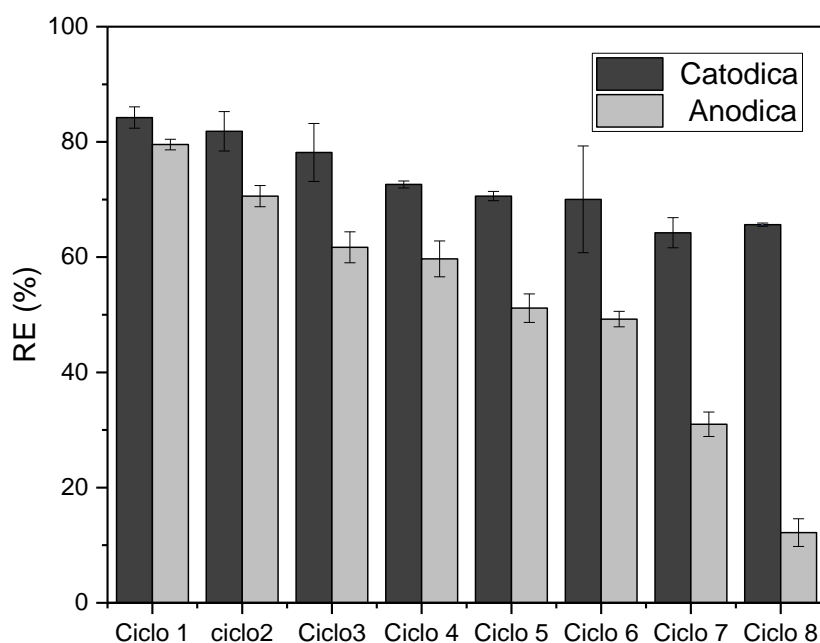
7.3.3.11 Ciclos regeneração/adsorção

A eficiência do tratamento eletroquímico na regeneração do CA foi monitorada durante 8 ciclos consecutivos de adsorção /regeneração. Os resultados apresentados na Figura 7-10 mostram que, de modo geral, percentuais de regeneração bastante significativos foram obtidos independentemente do tipo de corrente aplicada (anódica ou catódica) no primeiro ciclo, sendo 79% e 84%, respectivamente. A superioridade na eficiência da regeneração catódica de carvão ativado em relação a regeneração anódica é bem aceito na literatura, no entanto alguns autores

relatam pequenas diferenças nos percentuais de regeneração independente da corrente utilizada, o que corrobora com os dados obtidos nesse trabalho (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018).

Ainda de acordo com Figura 7-10, observa-se que o melhor efeito de regeneração ocorreu quando uma corrente catódica foi aplicada ao sistema, nesses esses ensaios os percentuais de regeneração mantiveram-se praticamente constante durante todos os ensaios de reciclagem. Já nos ensaios em que uma corrente anódica foi aplicada ao sistema, embora tenha apresentado alta eficiência no primeiro ciclo de regeneração, foi observado uma redução contínua na capacidade de adsorção do CA, chegando a perder quase que totalmente sua capacidade de adsorção no 8 ciclo. Esses resultados podem estar associados a possíveis modificação na superfície do material.

Figura 7-10 -Percentual de regeneração do CA obtidos em função dos ciclos nas duas correntes estudadas.



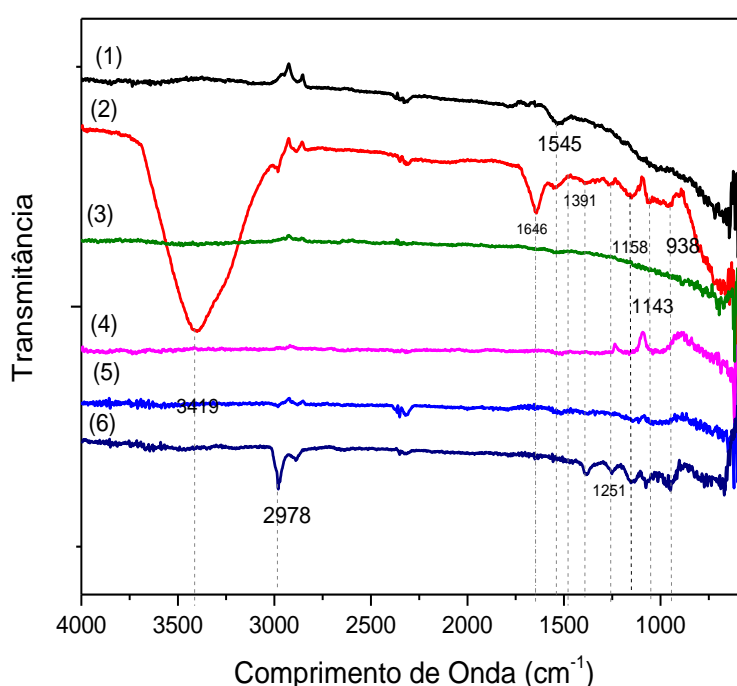
Fonte: O Autor, 2020.

7.3.4 Efeitos na Morfologia do Carvão

7.3.4.1 FTIR

A Figura 7-11 mostra os espectros de FTIR das amostras de CA bruto (1), após a saturação com AM (2), após a regeneração catódica (3) e anódica (5) e após 8 ciclos de adsorção/regeneração nas correntes catódica (4) e anódica (6).

Figura 7-11- Espectros de FTIR do CA (1) bruto, (2) saturado, após tratamento (3) catódico, (5) anódicos e após 8 ciclos de adsorção-regeneração (4) catódica e (6) anódica.



Fonte: O Autor, 2020.

Ao comparar os espectros de FTIR antes (1) e após (2) o processo de adsorção é possível observar que o espectro do carvão saturado (2) apresenta uma maior complexidade de bandas referentes a presença do AM adsorvido. Segundo Barişçi e colaboradores (2016) o AM tem modos vibracionais altamente complicados com bandas características de amina aromática entre 1217 e 1365 cm^{-1} , grupos amina alifática entre 1020 e 1250 cm^{-1} , e ligações CH_3 entre 1392 e 1539 cm^{-1} . Além disso, o esqueleto do heterociclo está em 938, 1141 e 1490 cm^{-1} e alongamento do anel de benzeno em 1594 cm^{-1} também foram observados, como mostrado na Figura 7-11.

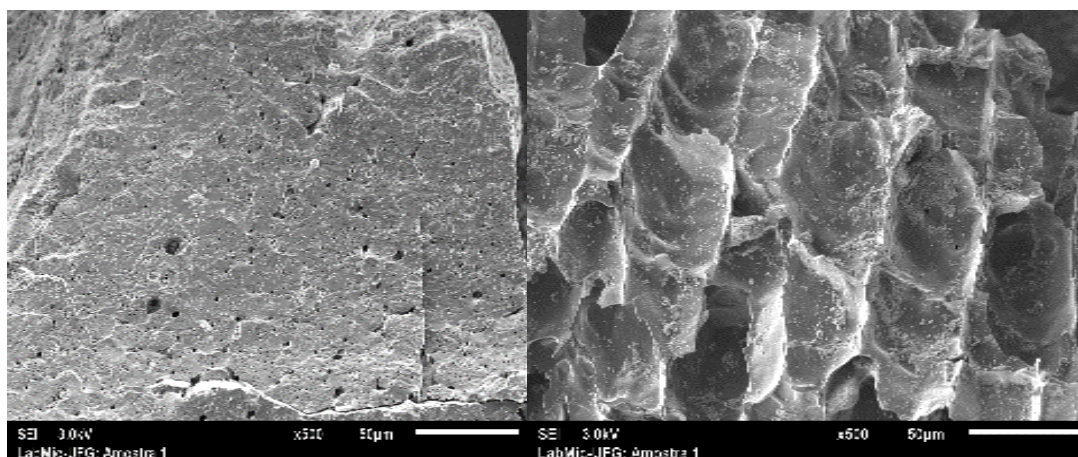
Após a aplicação da corrente catódica (3) e anódica (5) os espectros obtidos apresentavam características semelhantes ao espectro do carvão bruto (1), indicando a ausência de AM, o que corrobora com os altos percentuais de regeneração observado. Para os espectros obtidos após o 8 ciclo de adsorção/regeneração, observou-se que o espectro correspondente a corrente anódica (6) apresenta picos distintos quando comparados com CA bruto (1), esses resultados indicam modificações na superfície do material e corroboram com os baixos percentuais de regeneração observados nesses ensaios.

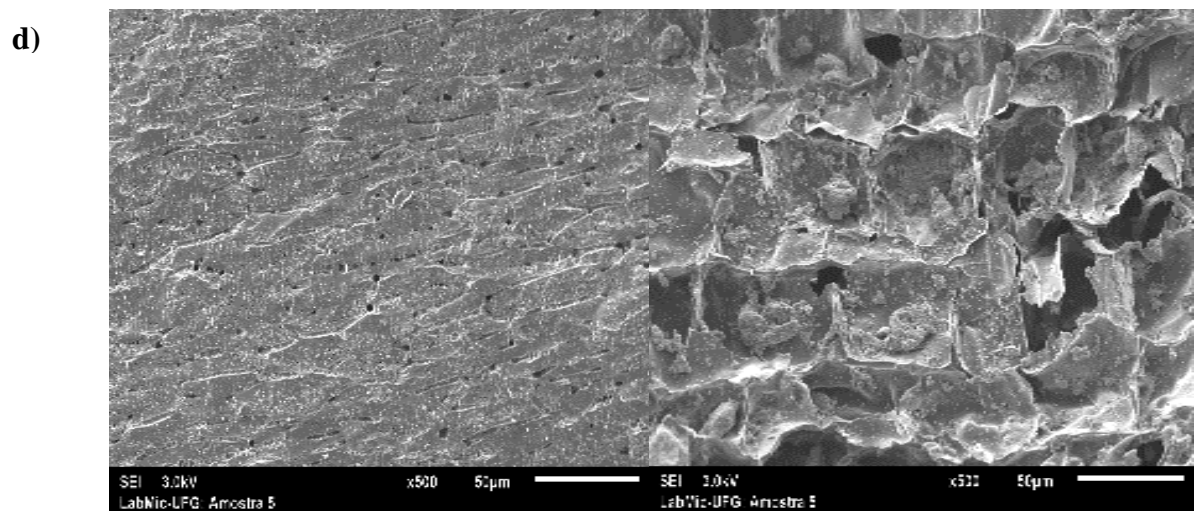
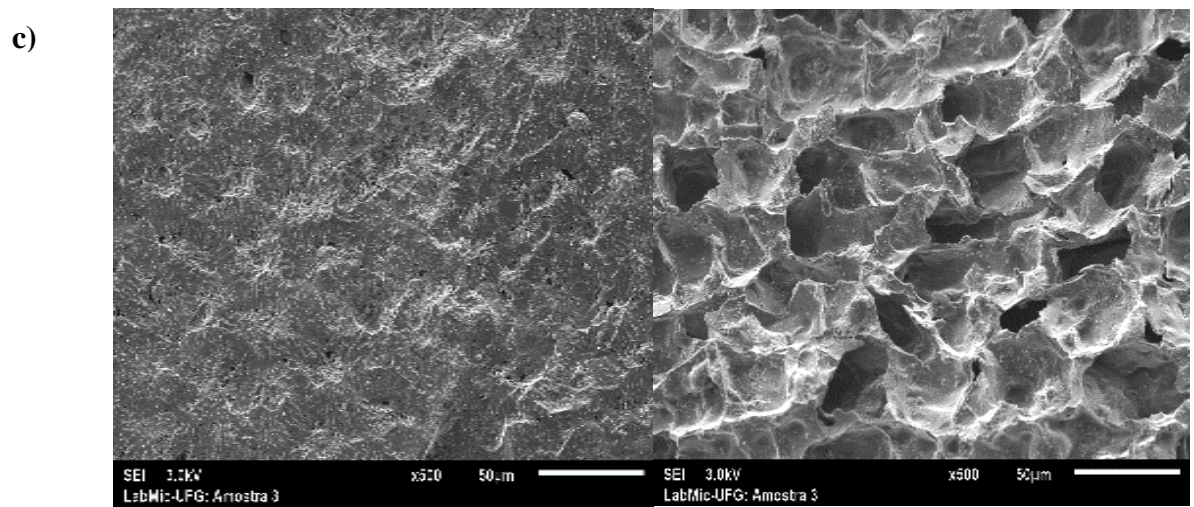
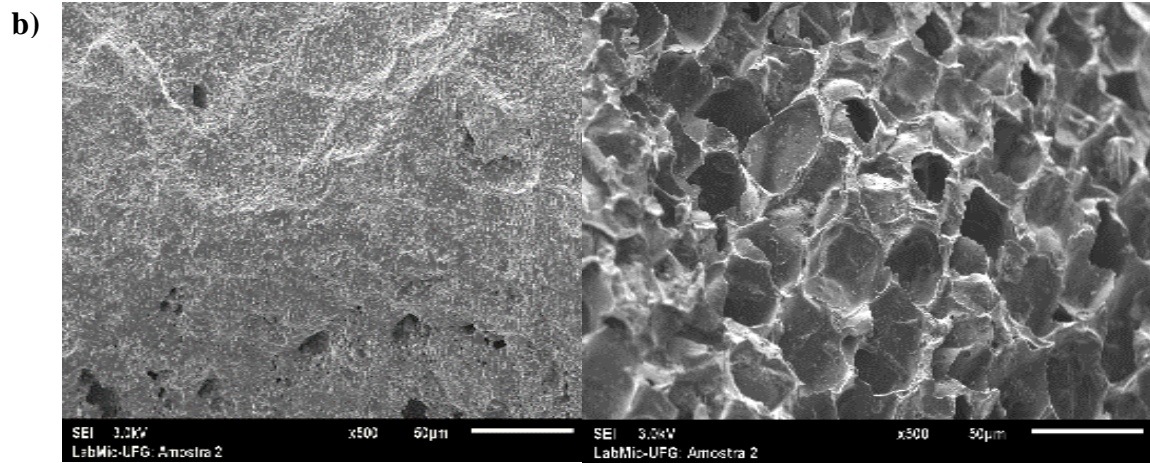
7.3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 7-12 são apresentas as microscopias do CA antes (a) e após o processo de adsorção (b), após o tratamento catódico (c) e anódicos (d) e depois de 8 ciclos de adsorção/regeneração catódica (e) e anódica (f).

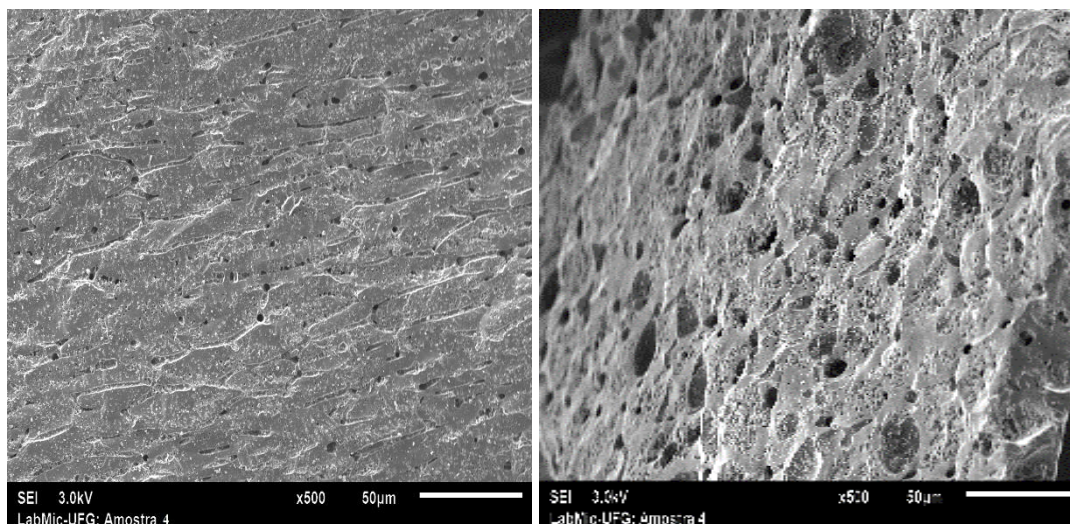
Figura 7-12 -Microscopia eletrônica de varredura do CA antes (A) e após o processo de saturação (B), após o tratamento catódico (c) e anódico (d) e depois de 8 ciclos de adsorção/regeneração catódica (e) e anódica (f).

a)

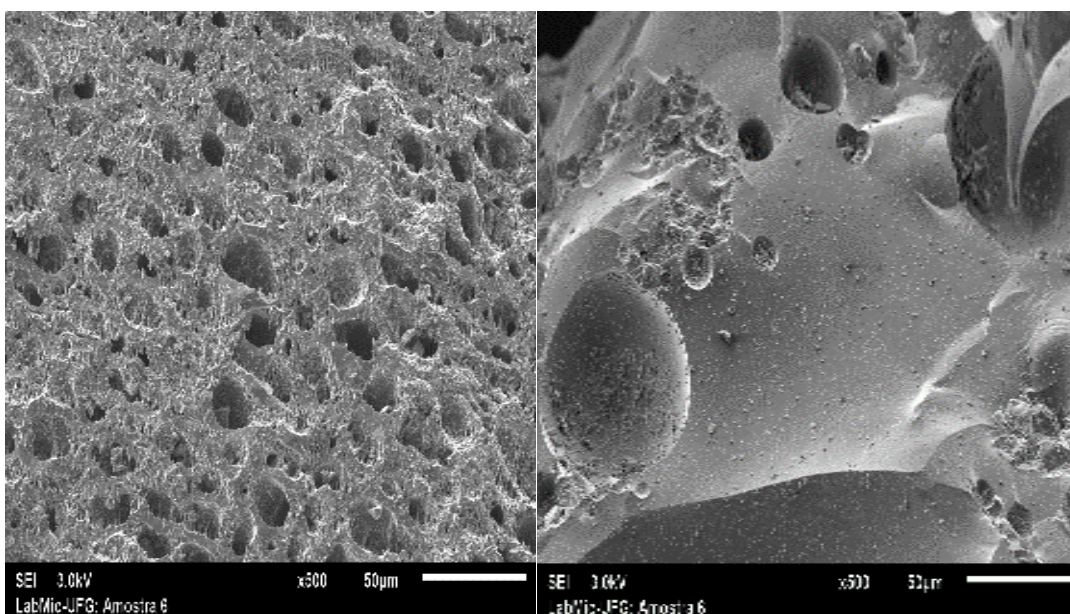




e)



f)



Fonte: O Autor, 2020.

Através das microscopias eletrônicas de varredura, pode-se observar que os ensaios relacionados as amostras a), b), c), d) e e) apresentaram características semelhantes. Esses resultados corroboram com os percentuais de regeneração observados. No entanto, para o ensaio f) o aumento no diâmetro dos poros observado pode explicar a perda de eficiência do processo, uma vez que este parâmetro influencia diretamente na capacidade de adsorção do material.

7.3.4.3 BET

A Tabela 7-2 apresenta os dados de área superficial obtidos para as amostras de CA antes e após o processo de regeneração. Através dos resultados observados, pode-se notar pouca variação nesses parâmetros para os ensaios em que uma corrente catódica foi utilizada. Esses resultados corroboram com os dados obtidos nos ensaios de regeneração-adsorção, que mostraram boa estabilidade do adsorvente nessas condições.

Os dados obtidos para os ensaios realizados com corrente anódica mostraram uma redução da área superficial do CA após o processo de regeneração. Essas reduções foram mais pronunciadas, cerca de 20%, após o oitavo ciclo de regeneração –adsorção. Esses resultados, juntamente com as mudanças nos grupos superficiais e a variação do tamanho dos poros, observados por FTIR e MEV, respectivamente, corroboram com os baixos percentuais de regeneração observados nesses ensaios. Este achado está de acordo com experimentos descritos na literatura sobre regeneração eletroquímica de CA saturado, onde o tratamento no compartimento catódico é mais eficaz do que o anódico (FERRÁNDES-GÓMEZ et al., 2021; BERENQUER, et al., 2010; ZANELA, et. al., 2017).

Tabela 7-2- Dados da área superficial do CA.

Amostra	Área superficial (m ² /g)
CA	385,282
CA saturado	352,588
CA Catódica	376,932
CA Anódica	351,867
CA Catódica (após 8 ciclos)	375,305
CA Anódica (após 8 ciclos)	300,461

Fonte: O Autor, 2020.

7.4 Conclusão

Através dos resultados observados nesses ensaios é possível inferir que embora apresentem porcentagens de regeneração bastante significativas, os processos anódicos e catódicos ocorrem por diferentes rotas e dependem da natureza do adsorbato e da composição

do eletrodo. Para o sistema onde uma corrente anódica é aplicada, entende-se que o principal mecanismo de regeneração se dá por dessorção provocado pela repulsão eletrostática favorecida nessas condições. Para o sistema em que uma corrente catódica é aplicada, a eficiência se dá por eletrogeração e catalise de H_2O_2 na superfície do catodo, seguidos do processo de dessorção resultantes da oxidação parcial do AM, o que explica os resquícios de DQO encontrados na água de tratamento. Através dos processos de caracterização foi possível verificar ainda mudanças nas propriedades do material, principalmente nos ensaios anódicos o que explica a baixa eficiência apresentada nesses ensaios.

7.5 Referencias

- ANGELA, D. et al. Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes. **Journal of Environmental Management**, v. 210, p. 255–262, 2018.
- BACCAR, R. et al. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials** v. 162, p. 1522–1529, 2009.
- BARIŞCI, S. et al. Review on Greywater Treatment and Dye Removal from Aqueous Solution by Ferrate (VI). **Chemistry and Applications in Sustainable Energy and Environmental Remediation**, p.349–409, 2016.
- BAYRAM, E.; AYRANCI, E. Electrochimica Acta A systematic study on the changes in properties of an activated carbon cloth upon polarization. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 5, p. 2184–2189, 2011.
- BERRIOS, M.; MARTÍN, M. ÀNGELES; MARTÍN, A. Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2012.
- BERENGUER, R. et al., Electrochemical regeneration and porosity recovery of phenol-saturated granular activated carbon in an alkaline médium. **Carbon**, v. 48, p. 2734–2735, 2010.
- BOUAZIZ, I. et al. ARTICLE PAPER ORIGINAL A comparative study for the electrochemical regeneration of adsorbents loaded with methylene blue. **Journal of Water and Environmental Nanotechnology** v. 2, n. 1, p. 17–25, 2017.
- CARDOSO, N. F. et al. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 4, p. 1237–1247, 2011.
- DANESHVAR, E. et al. Desorption of Methylene blue dye from brown macroalga : Effects of operating parameters , isotherm study and kinetic modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 152, p. 443–453, 2017.
- DUAN, F. et al. Chemosphere Activated carbon electrodes : Electrochemical oxidation coupled with desalination for wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 125, p. 205–211, 2015.
- DUAN, X.; KANNAN, S. Thermal regeneration of spent coal-based activated carbon using carbon dioxide : process optimisation , Methylene Blue decolorisation isotherms and kinetics. **Coloration Technology**. p. 464–472, 2012.
- EDUARDO, C.; PUGLIESE, A.; MARRIAGA-CABRALES, N. Evaluation of electrolytic reactor configuration for the regeneration of granular activated carbon saturated with methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, 2020.
- FAN, L. et al. Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF

under potentiostatic model. **Dyes and pigments**, v. 76, p. 440–446, 2008.

FERRÁNDES-GÓMEZ et al., Electrochemical regeneration of spent activated carbon from drinking water treatment plant at different scale reactors. **Chemosphere**, v. 264, 2021.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Bioresource Technology Microwave-assisted regeneration of activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 234–240, 2012.

GAMAL, M. EL et al. Bio-regeneration of activated carbon : A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, v. 197, p. 345–359, 2018a.

GHAEDI, M. et al. Ecotoxicology and Environmental Safety Principal component analysis-adaptive neuro-fuzzy inference system modeling and genetic algorithm optimization of adsorption of methylene blue by activated carbon derived from Pistacia khinjuk. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 96, p. 110–117, 2013.

GONZ, C. et al. Electrochemical degradation of industrial textile dye disperse yellow 3 : Role of electrocatalytic material and experimental conditions on the catalytic production of oxidants and oxidation pathway. **Chemosphere** v. 198, p. 21–29, 2018.

HEIDARINEJAD, Z. et al. Enhancement of methylene blue adsorption onto activated carbon prepared from Date Press Cake by low frequency ultrasound. **Journal of Molecular Liquids**, v. 264, p. 591–599, 2018.

KARIMI-JASHNI, A. ; NARBAITZ, R. M. Electrochemical reactivation of granular activated carbon: pH dependence. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v.4. p. 187-194, 2011.

KATSOU, E. et al. Regeneration of natural zeolite polluted by lead and zinc in wastewater treatment systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 3, p. 773–786, 2011.

KUMAR, A.; JENA, H. M. Journal of Environmental Chemical Engineering Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution by prepared high surface area activated carbon from Fox nutshell by chemical activation with. **Biochemical Pharmacology**, v. 5, n. 2, p. 2032–2041, 2017.

LEDESMA, B. et al. Cyclic adsorption/thermal regeneration of activated carbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 106, p. 112–117, 2014.

LEONG, K. et al. Chinese Journal of Chemical Engineering Bioregeneration of spent activated carbon : Review of key factors and recent mathematical models of kinetics. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 5, p. 893–902, 2018.

LI, Z. et al. Methylene blue adsorption from aqueous solution by loofah sponge-based porous carbons. **Colloids and Surfaces A**, v. 538, n. October 2017, p. 28–35, 2018.

LIHENG LIU, YAN LIN, YUANYUAN LIU, HUI ZHU, Q. H. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Sewage Sludge Based Granular Activated Carbon: Adsorption Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. **J. Chem. Eng.** v.58, n. 8, p. 2248-2253, 2013.

LIN, C. et al. Preparation of polyethersulfone / plant-waste-particles mixed matrix membranes for adsorptive removal of cationic dyes from water. **Journal of Membrane Science**, v. 471, p. 285–298, 2014.

LIPATOVA, I. M.; MAKAROVA, L. I.; YUSOVA, A. A. Adsorption removal of anionic dyes from aqueous solutions by chitosan nanoparticles deposited on the fibrous carrier. **Chemosphere**, v. 212, p. 1155–1162, 2018.

LOKLINDT, N. et al. Synergy of combined adsorption and electrochemical degradation of aqueous organics by granular activated carbon particulate electrodes. **Separation and Purification Technology** v. 208, n. June 2018, p. 51–58, 2019.

M. AZHARUL ISLAM; A. BENHOURIA; M.ASIF; B.H.HAMEED. Methylene blue adsorption on factory-rejected tea activated carbon prepared by conjunction of hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation processes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.52, p. 57-64, 2015.

M.M.EL-HALWANY. Study of adsorption isotherms and kinetic models for Methylene Blue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull (Part II). **Desalination**, v.25, n. 1, p 208-213, 2010.

MA, J.; HUANG, D.; ZOU, J. LI, L. KONG, Y., & KOMARNENI, S Adsorption of methylene blue and Orange II pollutants on activated carbon prepared from banana peel. **Journal of Porous Materials**, v.22, n.2, p. 301–311, 2015.

MAHARANA, D. et al. Chemosphere by metal-oxide-coated Ti electrodes. **Chemosphere**, v. 136, p. 145–152, 2015.

MAHMOUDI, K., HOSNI, K., HAMDI, N., & SRASRA, E. Kinetics and equilibrium studies on removal of methylene blue and methyl orange by adsorption onto activated carbon prepared from date pits-A comparative study. **Korean Journal of Chemical Engineering** v. 32, n. 2, p. 274–283, 2015.

MANUEL, J. et al. Printing ink effluent remediation : A comparison between electrochemical and Fenton treatments. **Journal of Water Process Engineering** v. 31, n. April, 2019.

MCQUILLAN, R. V; STEVENS, W.; MUMFORD, K. A. The electrochemical regeneration of granular activated carbons : A review. **Journal of Hazardous materials** v. 355, n. January, p. 34–49, 2018.

MIJOWSKA, E.; KONICKI, W.; MOSZYN, D. Adsorption of anionic azo-dyes from aqueous solutions onto graphene oxide : Equilibrium , kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 496, p. 188–200, 2017.

MAHMOUDI, N. M., HAYATI, B., ARAMI, M., & LAN, C. Adsorption of textile dyes on pine cone from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination**, v. 268, n. 1–3, p. 117–125, 2011.

MORALLÓN, E, BERENQUER, R., MARCO-LOZAR, J. P., QUIJADA, C., CAZORLA-AMORÓS, D., Comparison among chemical, thermal, and electrochemical regeneration of

- phenol-saturated activated carbon. **Energy & fuels**, v.24, n.6, p.3366-3372, 2010
- NARBAITZ, R. M.; CEN, J. Electrochemical regeneration of granular activated carbon. **Water Research** v. 28, n. 8, p. 1771–1778, 1994.
- NETHAJI, S. et al. Adsorption of Malachite Green dye onto activated carbon derived from *Borassus aethiopum* flower biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 271–280, 2010.
- OLADEJO, J. et al. Intensification Closing the active carbon cycle : Regeneration of spent activated carbon from a wastewater treatment facility for resource optimization. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 150, n. November 2019, p. 107878, 2020.
- OSSOWSKI, T. et al. Electrochemical oxidation of imidazolium-based ionic liquids : The influence of anions. **Chemical engineering journal**. 199, p. 338–345, 2012.
- PELÁEZ-CID, A. A. et al. Textile dyes removal from aqueous solution using *Opuntia ficus-indica* fruit waste as adsorbent and its characterization. **Journal of Environmental Management**, v. 130, p. 90–97, 2013.
- RASOOL, M. et al. Adsorption / desorption of cationic dye on surfactant modified mesoporous carbon coated monolith : Equilibrium , kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 369–377, 2015.
- SANDOVAL, M. A. et al. Decolorization and Degradation of a Mixture of Industrial Azo Dyes by Anodic Oxidation Using a Ti/Ru_{0.3} Ti_{0.7} O₂ (DSA-Cl₂) Electrode. **Chemistry Select**, v.4, n. 47, p. 13856–13866, 2019.
- SANTOS, D. H. S. et al. Separation and Purification Technology Saturated activated carbon regeneration by UV-light , H₂ O₂ and Fenton reaction. **Separation and Purification Technology**, v. 250, n. May, p. 117112, 2020.
- SANTOSO, E. et al. Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water. **Materials Today Chemistry**, v. 16, p. 100233, 2020.
- SHAH, I. et al. Iron Impregnated Activated Carbon as an Efficient Adsorbent for the Removal of Methylene Blue : Regeneration and Kinetics Studies. **PLoS ONE**, v.10 p. 1–23, 2015.
- TANG, A. Y. L.; LO, K. Y.; KAN, C. Textile dyes and human health : a systematic and citation network analysis review. **Coloration Technology**. p. 245–257, 2018.
- TAY, T. et. al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on activated carbon produced from soybean oilcake by koh activation. **BioResources**, v. 7, p. 3175–3187, 2012.
- ULAS, M. et al. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L .) dead leaves : Kinetics and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p. 77–85, 2011.
- VARGAS, A. M. M. et al. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from

flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 722–730, 2011.

WANG, A.-M. et al. Electrochemical generation of hydroxyl radicals for acid red B degradation by activated carbon fiber electrodes. **Acta Chimica Sinica -Chinese Edition-**, v. 64, p. 767–771, 28 abr. 2006.

WEI, L. et al. Electrochimica Acta Electrochemical pretreatment of heavy oil refinery wastewater using a three-dimensional electrode reactor. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 28, p. 8615–8620, 2010.

YI, F.; CHEN, S. Effect of activated carbon fiber anode structure and electrolysis conditions on electrochemical degradation of dye wastewater. **Journal of Hazardous Materials** v. 157, p. 79–87, 2008.

YUAN, D. et al. Performance enhancement of ACF anode for electro-catalytic oxidation of phenol via dual coating of polyaniline and TiO₂. **Journal of Catalysis**, v. 370, p. 470–479, 2019.

ZANELLA, O. et al. Electrochemical regeneration of phenol-saturated activated carbon – proposal of a reactor. **Environmental Technology**, v. 3330, 2017.

ZANELLA, O.; TESSARO, I. C. Desorption- and Decomposition-Based Techniques for the Regeneration of Activated Carbon. **Chemical Engineering & Technology**, v. 9, p. 1447–1459, 2014.

ZHAN, J. et al. Electro-peroxone regeneration of phenol-saturated activated carbon fiber : The effects of irreversible adsorption and operational parameters. **Carbon**, v. 109, p. 321–330, 2016.

ZHANG, H. et al. Kinetics and equilibrium studies of the adsorption of methylene blue on Euryale ferox shell-based activated carbon. **Micro & Nano Letters**, v. 13, p. 552–557, 2018.

ZHOU, J.; LÜ, Q.; LUO, J. Efficient removal of organic dyes from aqueous solution by rapid adsorption onto polypyrrole based composites. **Journal of Cleaner Production**, v. 167, p. 739–748, 2017.

ZHOU, M. H.; LEI, L. C. Electrochemical regeneration of activated carbon loaded with p-nitrophenol in a fluidized electrochemical reactor. **Journal of Hazardous Materials** v. 51, p. 4489–4496, 2006.

ZHOU, W. et al. Electrochemistry Communications “ Self-cleaning ” electrochemical regeneration of dye-loaded activated carbon. **Electrochemistry Communications**, v. 100, n. February, p. 85–89, 2019.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A regeneração e reutilização de CA utilizado como adsorvente em tratamentos de águas residuais é um assunto de grande interesse ambiental, pois uma vez regenerado esses materiais reduzem o impacto ambiental e os custos operacionais associado ao processo de adsorção, tornando-o ainda mais atraente.

Neste estudo foi avaliada a eficiência de processos oxidativos avançados na regeneração de carvão ativado saturado com o corante azul de metileno e das metodologias testadas, a seguinte ordem de eficiência foi observada: E. Catódica > E. Anódica > Fenton > Peroxidação > Fótólise, sendo obtidos máximos de 84%, 79%, 71%, 40% e 30%, respectivamente.

Para o processo de Fotólise e Peroxidação, embora tenha sido alcançado percentuais de regeneração relevantes, foi observado a perda de eficiência do processo em função dos ciclos de adsorção-oxidação, esses resultados limita a utilização desses processos.

Já na reação de Fenton, a sinergia criada entre o CA e o Fe^{2+} , mostrou-se bastante eficiente na mineração do poluente presente na fase aquosa e nos poros do CA. Além disso essa tecnologia mostrou-se bastante eficaz, ao conseguir uma alta estabilidade durante os 7 ciclos de adsorção-oxidação. No entanto, para esse processo, mudanças na superfície do CA foram observadas.

Os ensaios eletroquímicos apresentaram uma maior eficiência de regeneração, quando comparada com as outras técnicas estudadas, independentemente da corrente utilizada. No entanto uma baixa estabilidade nas propriedades do CA foi observada quando uma corrente anódica foi utilizada tornando essa via de regeneração pouco interessante. O tratamento catódico mostrou-se bastante estável sendo considerado um método viável para regeneração de CA.

De maneira geral é possível concluir que as metodologias empregadas nesse trabalho apresentam proveitosa contribuição no que tange o processo de regeneração de CA, permitindo que uma alta eficiência de regeneração seja alcançada através da mineralização e/ou transformação dos contaminantes imobilizados e concentrados no adsorvente em subprodutos com baixa afinidade com o adsorvente, eliminando assim, a necessidade de tratamentos posteriores.

9 PERSPECTIVA

Embora tenha fornecido importantes contribuições na aplicação de processos eficazes na regeneração de CA, alguns estudos podem ser realizados, sobretudo na perspectiva de tornar o processo mais economicamente e ambientalmente atrente, sendo assim nos estudos seguintes, deve-se:

- Avaliar a eficiência de outros eletrodos, como DDB, ADE, Pt, na regeneração do CA;
- avaliar a eficiência dos processos Eletro-fenton e Foto-Eletro-Fenton na regeneração do CA;
- Desenvolver reatores eletroquímicos a fim de tornar o processo contínuo;
- Analisar a água de tratamento através de HPLC, CG-Massa.