



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E
SANEAMENTO AMBIENTAL

REGENERAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR
SATURADO DE CARBENDAZIM

FERNANDO CORRÊA TODESCHINI

Porto Alegre, agosto 2023.



FERNANDO CORRÊA TODESCHINI

Bacharel em Engenharia Ambiental

REGENERAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CARVÃO ATIVADO GRANULADO
SATURADO DE CARBENDAZIM

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do grau de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva

Porto Alegre, agosto 2023



FERNANDO CORREA TODESCHINI

Esta Dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental – PPGRHSA da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

REGENERAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CARVÃO ATIVADO GRANULAR
SATURADO DE CARBENDAZIM

Orientador:

Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva – Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental

Banca examinadora:

Antônio Domingues Benetti – PPGRHSA – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Álvaro Meneguzzi – PPGE3M – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Louidi Lauer Albornoz – IPH – Universidade Federal do Rio Grande do Sul



CIP - Catalogação na Publicação

Corrêa Todeschini, Fernando

REGENERAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CARVÃO ATIVADO
GRANULAR SATURADO DE CARBENDAZIM / Fernando Corrêa Todeschini. -- 2023.
89 f.

Orientador: Salatiel Wohlmuth da Silva.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Pesquisas Hidráulicas,
Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Porto
Alegre, BR-RS, 2023.

1. Eletroquímica. 2. Engenharia Ambiental. 3. Carbendazim. 4. Processos
Oxidativos Avançados. 5.
Carvão Ativado. I. Wohlmuth da Silva, Salatiel, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).



AGRADECIMENTOS

Agradeço:

- 1) Aos meus pais, Maria Idelma Corrêa e Fernando Luís Todeschini, que foram os principais motivadores para a continuação desse projeto.
- 2) Ao meu orientador, Salatiel Wohlmuth da Silva, pelo auxílio, discussões e paciência acerca do trabalho.
- 3) Aos técnicos do laboratório, Louidi Lauer Albornoz e Guilherme Pinheiro da Silva pelo auxílio prestado no laboratório e acompanhamento.



A ciência é o grande antídoto do veneno do entusiasmo e da superstição.

Adam Smith

RESUMO

Os contaminantes de preocupação emergente ocasionam alterações no meio ambiente, são de difícil degradação e geralmente são mal removidos nas estações de tratamento. A presença de agroquímicos como o carbendazim (CBZ), têm sido relatadas com frequência em águas, sendo o contaminante incluído na nova portaria de qualidade da água (nº 888, de 4 de maio de 2021). Uma das alternativas para sua remoção sem a necessidade de grandes obras civis de adaptação é a utilização de leitos de carvão ativado granular (CAG). Este, deve passar por processos de regeneração, usualmente térmico ou químico, envolvendo custo com remoção do leito, com produtos químicos e sua armazenagem, bem como altos custos energéticos. O processo eletroquímico, alternativamente, pode ser aplicado *in situ*, realizando a regeneração do CAG ao mesmo passo em que realiza a oxidação do contaminante. Portanto, o presente trabalho avaliou a influência da vazão (Q , 25; 62,5 e 100 L/h), da densidade de corrente (j , 0,5; 2,75 e 5 mA/cm²) e do tipo de eletrólito (Na₂SO₄ ou NaCl) na regeneração eletroquímica do CAG carregado com CBZ. Para a melhor condição obtida, examinou ainda a influência da posição do CAG na câmara catódica e anódica, além de ensaios consecutivos de regeneração. Os resultados foram analisados em forma da regeneração (RE, %) e da sua relação com o consumo energético (CE) por massa de CAG (Wh/g), a qual resulta em CE/RE. A análise fatorial do parâmetro de CE/RE resultou numa configuração otimizada com $Q = 100$ L/h, $j = 0,5$ mA/cm² e NaCl com o CAG na câmara catódica, logrando um RE de 63,8% e CE/RE de 0,23. Quando comparado com o CAG na câmara anódica, o resultado foi de RE = 43,5% e um CE/RE de 0,35. Essa diferença pode estar relacionada ao mecanismo de regeneração, na qual, o CAG no compartimento catódico está sob influência de um potencial negativo (dessorção elétrica), sendo dessorvido e atacado pelos agentes oxidantes provenientes do eletrólito suporte ou da hidrólise da água. Ao realizar testes consecutivos de regeneração, houve decaimento na capacidade adsorviva do CAG, indicando possível bloqueio por produtos de transformação dos macros e micro poros ou modificação dos poros por oxidação. A regeneração eletroquímica se apresentou como um processo com baixo consumo energético para aumentar vida-útil do CAG e assim diminuir a disposição final desse material contaminado.

Palavras-chave: carbendazim, carvão ativado granular, regeneração eletroquímica, mecanismo de regeneração.

ABSTRACT

Contaminants of emerging concern cause changes in the environment. They are difficult to degrade and are generally poorly removed in conventional treatment plants. The presence of agrochemicals such as carbendazim (CBZ) has been frequently reported in waters, and this contaminant has been included in a new water quality ordinance in Brazil (n° 888, May 4, 2021). One alternative for its removal without the need for major civil engineering adaptations is the use of granular activated carbon (GAC) beds. This must go through regeneration processes, commonly thermal or chemical, that involves costs related to removal of the material, chemicals, and storage, as well as high energy costs. Alternatively, the electrochemical process can be applied *in situ*, allowing the regeneration of GAC while simultaneously oxidizing the contaminant. Therefore, the present study evaluated the influence of flow rate (Q , 25; 62.5; and 100 L/h), current density (j , 0.5; 2.75; and 5 mA/cm²), and electrolyte type (Na₂SO₄ or NaCl) on the electrochemical regeneration of CBZ-loaded GAC. For the best condition obtained, the influence of GAC position in the cathodic and anodic chambers was also examined, along with consecutive regeneration tests. The results were analyzed in terms of regeneration efficiency (RE, %) and its relation with energy consumption (EC) per unit mass of GAC (Wh/g), resulting in EC/RE values. The factorial analysis of the EC/RE parameter resulted in an optimized configuration with $Q = 100$ L/h, $j = 0.5$ mA/cm², and NaCl with GAC in the cathodic chamber, achieving an RE = 63.8% and EC/RE = 0.23. When compared to GAC in the anodic chamber, the result was RE = 43.5% and EC/RE = 0.35. This difference may be related to the regeneration mechanism, in which the GAC in the cathodic compartment is under the influence of a negative potential (electrical desorption) and desorbed is attacked by oxidizing agents from the supporting electrolyte or water hydrolysis. Consecutive regeneration tests showed a decrease in GAC adsorptive capacity, indicating possible poisoning effect by transformation products covering macro and micro pores or modification of these pores by oxidation. Thus, electrochemical regeneration proved to be a low-energy process to increase the lifespan of the GAC, reducing the final disposal of this contaminated material.

Keywords: carbendazim, granular activated carbon, electrochemical regeneration, regeneration mechanism

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Estrutura molecular do CBZ. Fonte: Temgoua et al, 2021. | 20 |
| Figura 2 – Estrutura molecular do 2-amino-benzimidazol. Fonte: Temgoua et al. (2021). | 22 |
| Figura 3 – Evolução da concentração de fenol dissolvido na água, proveniente da regeneração eletroquímica do carvão ativado. Fonte: adaptado de ZHANG; YE; ZHONG (2002). | 32 |
| Figura 4 – Efeito de diferentes concentrações do eletrólito de suporte NaCl na regeneração eletroquímica do CA. Fonte: ZHOU; LEI (2006). | 39 |
| Figura 5 – Fluxograma das etapas de trabalho para a avaliação da regeneração eletroquímica do CAG saturado com CBZ. Fonte: Autor..... | 43 |
| Figura 6 – (a) esquema da montagem do reator eletroquímico. Fonte: Missiagia, F. (2021);..... | 47 |
| Figura 7 – Formas iônicas moleculares do CBZ em função do pH..... | 53 |
| Figura 8 – Determinação do pH_{PCZ} do CAG em função do pH inicial. Fonte: Autor.... | 54 |
| Figura 9 – Cinética de adsorção do CBZ no CAG. Fonte: Autor..... | 56 |
| Figura 10 – Ensaios de dessorção do CBZ adsorvido em CAG em função das mudanças de pH do meio aquoso. Fonte: Autor..... | 58 |
| Figura 11 – Médias das regenerações eletroquímica do CAG no compartimento catódico. (a) eletrólito suporte contendo 5,85 g de NaCl e (b) eletrólito suporte contendo 4,73 g de Na ₂ SO ₄ . Fonte: Autor. | 59 |
| Figura 12 – Efeitos principais das variáveis densidade de corrente (j), volume de recirculação (Q) e eletrólito no processo de regeneração eletroquímica do CAG em função da RE (%) catódica. Fonte: Autor. | 61 |
| Figura 13 – Médias das estimativas de consumo energético em relação às regenerações obtidas na regeneração eletroquímica do CAG no compartimento catódico. (a) eletrólito suporte contendo 5,85 g de NaCl e (b) eletrólito suporte contendo 4,73 g de Na ₂ SO ₄ . Fonte: Autor..... | 62 |
| Figura 14 – Efeitos principais das variáveis densidade de corrente (j), volume de recirculação (Q) e eletrólito no processo de regeneração eletroquímica do CAG em função da CE/RE catódica. Fonte: Autor. | 63 |

| | |
|--|--------------------------------------|
| Figura 15 – Resultado otimizado das variáveis j , Q e eletrólito para a melhor RE catódica. Fonte: Autor..... | 64 |
| Figura 16 – Resultado otimizado das variáveis j , Q e eletrólito para a o menor valor da relação CE/RE em processo eletroquímico catódico. Fonte: Autor. | 65 |
| Figura 17 – Resultado para a RE(%) e relação CE/RE do processo eletroquímico otimizado com o CAG no compartimento catódico. Fonte: Autor..... | 66 |
| Figura 18 – Comparação da regeneração, em %, do CAG na câmara catódica ou anódica em conjunto das respectivas relações CE/RE. Fonte: Autor. | 67 |
| Figura 19 –Regenerações consecutivas do CAG na câmara catódica utilizando a configuração otimizada. Condições: $j = 0,5 \text{ mA/cm}^2$, $Q = 100 \text{ L/h}$ e NaCl como eletrólito. Fonte: Autor..... | 69 |
| Figura 20 – Monitoramento do pH das configurações de regeneração eletroquímica catódica. Fonte: Autor. | Erro! Indicador não definido. |



LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Solubilidade do CBZ em água com diferentes pH a 24°C..... | 20 |
| Tabela 2 – Locais, tipos de recurso hídrico, média e valor máximo de CBZ detectado. Fonte: Autor..... | 21 |
| Tabela 3 – Padrão de potabilidade de alguns compostos das tabelas de substâncias orgânicas, e agroquímicos e metabólitos que representam risco à saúde da Portaria GM/MS Nº 888. Fonte: BRASIL 2021 | 24 |
| Tabela 4 – Potenciais de oxirredução padrão de agentes oxidantes. | 35 |
| Tabela 5 – Níveis de formação do planejamento experimental no Minitab 17.1. Fonte: Autor..... | 49 |
| Tabela 6 – Resultado do planejamento ambiental proposto pelo Minitab 17.1. Fonte: Autor..... | 49 |
| Tabela 7 – Resultados das análises de COT. Fonte: Autor | 70 |



LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária do governo brasileiro
- BET – Brunauer Emmett-Teller (metodologia para determinar a área superficial)
- EPA – Agência de Proteção Ambiental Norte Americana
- ETA – Estação de Tratamento de Água
- ETE – Estação de Tratamento de Efluente
- CA – Carvão Ativado
- CAG – Carvão Ativado Granular
- CAP – Carvão Ativado em Pó
- CBZ – Carbendazim
- CE – Consumo Energético
- COP – Composto de Oxidação Parcial
- COT – Carbono Orgânico Total
- CPE – Contaminantes de Preocupação Emergente
- DDB – Diamante Dopado com Boro
- GSH – Glutathione
- HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*
- IC – *Ion Chromatography*
- IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- MIB – 2-metilisoborneol
- MO – Matéria Orgânica
- PCZ – Ponto de Carga Zero
- POA – Processos Oxidativos Avançados
- PSM – Processo de Separação por Membranas
- SHE – *Standart Hydrogen Electrode*
- Sisagua – Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano
- VMP – Valor Máximo Permitido

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| RESUMO | 7 |
| LISTA DE FIGURAS | 9 |
| LISTA DE TABELAS | 11 |
| LISTA DE ABREVIACÕES E SBOLOS | 12 |
| SUMÁRIO..... | 13 |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 15 |
| 2. OBJETIVOS..... | 17 |
| 2.1 Objetivo Geral | 17 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 17 |
| 3. REVISO BIBLIOGRÁFICA..... | 18 |
| 3.1 Contaminantes de Preocupaco Emergente..... | 18 |
| 3.2 O Carbendazim..... | 19 |
| 3.3 Legislação Específica | 22 |
| 3.4 Tratamento de água para Consumo Humano | 24 |
| 3.5 Carvão Ativado..... | 26 |
| 3.5.1 Mecanismos de adsorção..... | 28 |
| 3.5.2 Processo de recuperação e regeneraco de carvão ativado..... | 29 |
| 3.5.2.1 Regeneraco por via térmica | 29 |
| 3.5.2.2 Regeneraco química..... | 29 |
| 3.5.2.3 Regeneraco por micro-ondas | 30 |
| 3.5.2.4 Regeneraco eletroquímica..... | 31 |
| 3.5.3 Aspectos relacionados  eficiência da regeneraco eletroquímica do carvão ativado..... | 35 |
| 3.5.3.1 Material de ânodo | 36 |
| 3.5.3.2 Densidade de corrente | 37 |
| 3.5.3.3 Eletrólito de suporte | 38 |
| 3.5.3.4 pH..... | 39 |
| 3.5.3.5 Tempo de regeneraco..... | 40 |
| 3.5.3.6 Transferência de massa..... | 41 |
| 3.5.4 Consumo Energético | 41 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 43 |
| 4.1 Carvão Ativado..... | 43 |

| | | |
|-------|--|--------------------------------------|
| 4.2 | Soluções..... | 44 |
| 4.3 | Análise de pH_{PCZ} | 44 |
| 4.4 | Ensaio de Dessorção por diferença de pH | 45 |
| 4.5 | Ensaio de Carregamento | 45 |
| 4.6 | Ensaio de Regeneração Eletroquímica do CAG | 46 |
| 4.6.1 | Planejamento experimental | 48 |
| 4.7 | Análises | 50 |
| 4.8 | Avaliação da Regeneração do CAG | 50 |
| 4.9 | Estimativas de Consumo Energético | 51 |
| 4.10 | Configuração Otimizada do Planejamento Experimental | 51 |
| 4.11 | Comparação entre Regeneração Catódica e Anódica..... | 52 |
| 4.12 | Análises de Regenerações Consecutivas | 52 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 53 |
| 5.1 | Análise das formas iônicas do CBZ e sua relação com o pH_{pcz} do adsorvente... 53 | |
| 5.2 | Ensaio de carregamento | 55 |
| 5.3 | Ensaio de dessorção pelo pH | 57 |
| 5.4 | Avaliação da regeneração eletroquímica..... | 58 |
| 5.4.1 | Avaliação do consumo energético resultante da regeneração eletroquímica 61 | |
| 5.4.2 | Otimização do processo de regeneração eletroquímica..... | 64 |
| 5.4.3 | Ensaio de regeneração eletroquímica da configuração otimizada para obtenção dos mínimos valores de CE/RE | 65 |
| 5.4.4 | ... Ensaio de regeneração na câmara anódica usando a configuração otimizada | 66 |
| 5.4.5 | Ensaio de regenerações consecutivas | 68 |
| 5.5 | Análises de carbono orgânico total (COT)..... | 69 |
| 5.6 | Mecanismos de regeneração eletroquímica proposto..... | 71 |
| 5.6.1 | Influência do Eletrólito e do pH | Erro! Indicador não definido. |
| 5.6.2 | Influência da Densidade de Corrente..... | Erro! Indicador não definido. |
| 5.6.3 | Influência da Vazão | Erro! Indicador não definido. |
| 6. | CONCLUSÃO..... | 72 |
| 7. | TRABALHOS FUTUROS | 73 |
| 8. | BIBLIOGRAFIA | 74 |

1. INTRODUÇÃO

De acordo com o Inventário Europeu de Substâncias Químicas Existentes, nos anos 2000, houve cerca de 1.000 a 2.000 registros de novos produtos químicos anualmente, podendo ser provenientes de novos processos industriais, agroquímicos, fármacos e outros (DEMAJOROVIC, 2000). O inventário europeu, em 2022, abrangeu em suas avaliações 475 substâncias únicas (EUROPEAN INVENTORY OF EXISTING CHEMICAL SUBSTANCES, 2023). Por causa da grande variedade de produtos químicos, o monitoramento desses ou de suas formas parcialmente degradadas são dificultadas, assim como o estabelecimento de legislações específicas.

Esses compostos também podem ser classificados como contaminantes de preocupação emergente (CPE) (ESPÍNDOLA; VILAR, 2020), quando ocasionam alterações no meio ambiente, mudanças que não são claramente conhecidas, porém, as que já foram comprovadas tiveram consequência expressiva na fauna. Por exemplo, problemas de fertilidade e capacidade de reprodução de espécies, complicações essas causadas por ação direta de inibidores endócrinos mesmo em baixas concentrações (CARSON, 1962). Além disso, alguns dos CPE são bioacumuláveis seguindo na cadeia trófica (TEMGOUA *et al.*, 2021).

A tendência atual é o incremento desses compostos poluidores nos recursos hídricos, que é causado principalmente pelo aumento da população por meio do consumo de fármacos e produtos de higiene pessoal (DORNER *et al.*, 2022), assim como a necessidade de mais alimentos e de maior produtividade das áreas agricultáveis.

Em levantamento realizado pelo *Public Eye* e Agência Pública (REPÓRTER BRASIL, 2021), por meio dos dados do Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Sisagua) do Ministério da Saúde de 2014 a 2017 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2021), fora constatada a presença de agroquímicos na água potável de diferentes municípios do Brasil, fato que apresenta uma correlação direta com o extenso uso de agroquímicos no País, bem como a utilização de estações de tratamento de água (ETA) do tipo convencional, possuindo as etapas de gradeamento, coagulação, floculação, decantação, filtração e cloração (SECKLER, S. F. F., 2017), não removendo os CPE de maneira efetiva (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Para se diminuir ou evitar que os CPE cheguem ao ambiente, são necessárias outras formas de tratamento, como o uso de carvão de ativado (CA) (BOLONG *et al.*, 2009; DINIZ; GASPARINI FERNANDES CUNHA; RATH, 2023) ou outras como processos oxidativos avançados (POA) (BOLONG *et al.*, 2009; SEIBERT *et al.*, 2020) e processos de separação por membrana (PSM) (BOLONG *et al.*, 2009).

A fácil aplicação do CA favorece o seu extenso uso (VAN TRAN *et al.*, 2017; WENDIMU; ZEWGE; MULUGETA, 2017), geralmente nos sistemas de leito fixo utiliza-se carvão ativado granular (CAG) (DARWEESH; AHMED, 2017; JARVIE *et al.*, 2005), e nos de mistura rápida se utiliza carvão ativado em pó (CAP) (KROU *et al.*, 2015).

Após a utilização do CAP, este é removido no processo de decantação em sistemas convencionais ou retido no concentrado em PSM. Já em leitos de percolação com o uso de CAG, há a sua saturação, momento na qual é necessário o seu descarte ou regeneração. No primeiro caso, o CAG pode ser destinado ao aterro sanitário, onde há a possibilidade dos contaminantes desorverem nas águas infiltrantes, passarem pelo tratamento do aterro sanitário e mesmo assim estarem presentes no efluente, voltando para o ambiente. No segundo caso, a regeneração do CAG pode se dar por via térmica (SABIO, E. *et al.*, 2004), micro-ondas (ANIA *et al.*, 2007), química (MARTIN; NG, 1984) e/ou eletroquímica (NARBAITZ; CEN, 1994).

O processo mais utilizado é o térmico, porém demanda um alto gasto energético, etapas unitárias de separação e secagem, além da perda de massa do carvão ativado (SABIO, E. *et al.*, 2004)(SABIO *et al.*, 2004). Já o processo de regeneração eletroquímica pode apresentar-se interessante por possuir custo energético menor, menos etapas unitárias, por ser aplicado *in situ*, e apresenta menos desgaste para o CAG. Apresenta ainda uma característica interessante, ao passo que realiza a dessorção/regeneração do CAG, também oxida os componentes orgânicos, podendo conduzir como produtos das reações de degradação o CO₂, H₂O, ácidos orgânicos de cadeia curta, e íons inorgânicos, tipicamente menos tóxicos e passíveis de biodegradação (ENACHE *et al.*, 2009; GLIGOROVSKI *et al.*, 2015).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a regeneração eletroquímica do carvão ativado granular (CAG) saturado com carbendazim (CBZ).

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência do eletrólito suporte na regeneração eletroquímica do CAG saturado com CBZ;
- Estudar a influência da vazão do eletrólito suporte e da densidade de corrente (j) na regeneração eletroquímica do CAG saturado com CBZ;
- Elucidar o mecanismo de regeneração do CAG;
- Analisar a degradação e mineralização do CBZ;
- Avaliar quantos ciclos de regeneração eletroquímica do CAG são possíveis, conservando o poder adsortivo;
- Estimar o consumo energético para regeneração do CAG.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Contaminantes de Preocupação Emergente

De acordo com a *United States Environmental Protection Agency* (EPA), os contaminantes de preocupação emergente (CPE) são produtos químicos que podem representar uma ameaça à saúde humana ou ao meio ambiente. Os CPE são detectados em baixas concentrações nas águas superficiais, podendo impactar, primeiramente, a vida aquática. Os CPE podem atuar como desreguladores endócrinos, alterando as funções normais dos hormônios de forma a ter consequências na reprodução de organismos (EPA, 2021).

Além disso, podem causar câncer, mutagenicidade (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2021), infertilidade (CARDONE, 2012), apoptose de células germinativa, teratogênese (TEMGOUA *et al.*, 2021) e problemas neurológicos (JANE L ESPARTERO *et al.*, 2022; JATOI *et al.*, 2023; MOLINA-LÓPEZ *et al.*, 2022). A Organização Mundial da Saúde (OMS) estimou o envenenamento de 2 a 3 milhões de pessoas por pesticidas, além de serem os responsáveis por 20.000 a 2000.000 de mortes acidentais a cada ano, principalmente nos países em desenvolvimento (RODRIGO; OTURAN; OTURAN, 2014).

Os CPE podem apresentar baixa toxicidade aguda, mas causar efeitos reprodutivos significativos quando ocorrer exposição a algum composto, mesmo em concentrações na ordem de miligramas por litro (ANDRADE *et al.*, 2016). Para a avaliação pode-se realizar testes de toxicidade, mas os efeitos nos organismos aquáticos exposto durante os primeiros estágios da vida podem não ser observados até a idade adulta. Além disso, o composto pode afetar apenas um tipo de animal aquático (EPA, 2021).

Exemplos de CPE são os produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, retardantes de chama (POYNTON; VULPE, 2009), aditivos industriais (BOLONG *et al.*, 2009), agroquímicos (MATAMOROS *et al.*, 2020), entre muitos outros. Dentre esses, no primeiro uso de agroquímicos, foram empregadas espécies de enxofre e arsênico, após isso, pesticidas sintéticos foram desenvolvidos após a segunda guerra mundial (RODRIGO; OTURAN; OTURAN, 2014). Eles podem ser classificados de acordo com

a sua função: herbicida, inseticida, fungicida acaricida etc., assim como sua fonte: mineral, natural ou sintéticos; entre outras classificações (taxas-alvo, produto químico ativo primário e mobilidade nas plantas) (RODRIGO; OTURAN; OTURAN, 2014).

Apesar dos problemas, o emprego de agroquímicos permitiu um grande aumento na produção agrícola beneficiando os países menos desenvolvidos, como o Brasil. Aliado com políticas ambientais menos rigorosas, países subdesenvolvidos aumentaram o consumo de agroquímicos (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

No Brasil, em 1964, o consumo de agroquímicos foi estimado em 16 mil toneladas e a área cultivada, em 28 milhões de hectares; já em 1998 o consumo foi estimado em 128 mil toneladas para uma área cultivada de 50 milhões de hectares. Isso significa que a área com culturas agrícolas aumentou 78%, enquanto, o consumo de agroquímicos foi cerca de 700% maior no país (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009). Em 2001, a estimativa foi de 50,7 milhões de hectares cultivados e 158,7 mil toneladas de agroquímicos, um aumento ainda expressivo para a mesma área plantada (IBGE, 2004). Já em 2022, houve estimativa de 800 mil toneladas de agroquímicos vendidos (IBAMA, 2022) e de 77 milhões de hectares cultivados (GOVERNO DO BRASIL, 2022).

De acordo com Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola, o Brasil movimentou mais de 4 bilhões de dólares em agroquímicos, o que corresponde ao quarto maior consumidor do planeta (JARDIM; ANDRADE; QUEIROZ, 2009).

3.2 O Carbendazim

Dentre os agroquímicos mais empregados no Brasil, pode-se citar o carbendazim (CBZ), utilizado na defesa contra pragas que afetam frutas e vegetais (VENEZIANO, 2004). Em 2019 o CBZ foi o 16º ingrediente ativo mais comercializado no Brasil, registrando 5.343 toneladas comercializadas (INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE, 2020).

O composto possui a fórmula $C_9H_9N_3O_2$ com massa molar de 191,187 g/mol (National Center for Biotechnology Information, 2021), e seu nome IUPAC é *methyl N-(1H-benzimidazol-2-yl)carbamate*; e a sua estrutura molecular é demonstrada na Figura 1.

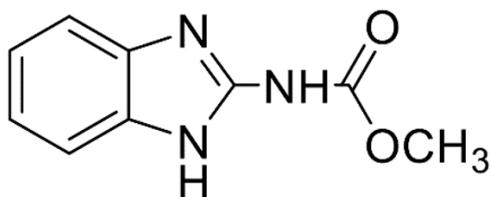


Figura 1 – Estrutura molecular do CBZ. Fonte: Temgoua et al, 2021.

A solubilidade do CBZ é apresentada na Tabela 1. O composto apresenta um valor do parâmetro de 1,49 mg/L em pH 8. A sua solubilidade aumenta com a diminuição do pH, chegando em 29 mg/L em pH 4 (NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION, 2021).

Tabela 1 – Solubilidade do CBZ em água com diferentes pH a 24°C.

Fonte: Adaptado de National Center for Biotechnology Information (2021).

| pH da solução | Solubilidade (mg/L) a 24°C |
|---------------|----------------------------|
| 4 | 29 |
| 7 | 8 |
| 8 | 1,49 |

O CBZ possui degradação lenta (LUCAS; HAWKINS; FRAAIJE, 2015) e baixa toxicidade aguda (BELLISAI *et al.*, 2021), porém, a ingestão em altas concentrações pode induzir ao câncer em humanos entre outras doenças (HELLMAN; LARYEA, 1990). O composto apresenta uma ingestão diária aceitável para humanos de 0,02 mg de CBZ por kg de massa corporal (BELLISAI *et al.*, 2021). Além disso, é conhecido por manifestar embriotoxicidade, apoptose de células germinativas, teratogênese e infertilidade em diferentes espécies de mamíferos (RAMA *et al.*, 2014).

Em ensaios de toxicidade com concentrações de 1,75 mg/L de CBZ, este provocou diversas anomalias de desenvolvimento de embriões de peixe-zebra, com efeitos bioquímicos em concentrações acima de 0,04 mg/L e, por último, mudanças no tempo de locomoção das larvas em concentrações de $1,6 \cdot 10^{-4}$ mg/L (ANDRADE *et al.*, 2016).

Em comparação, no Brasil, o valor máximo permitido (VMP) determinado pela Portaria GM/MS N° 888 (BRASIL, 2021) para consumo humano e seu padrão de potabilidade e distribuição é de 120 µg/L. Estudos relatam concentrações em águas

superficiais de 1.10^{-2} $\mu\text{g/L}$ a 5.10^{-2} $\mu\text{g/L}$ (MEREL *et al.*, 2018) e de 6.10^{-1} $\mu\text{g/L}$ a 6 $\mu\text{g/L}$ em áreas específicas da Espanha em que há um extenso uso do fungicida (MASIÁ *et al.*, 2015; READMAN *et al.*, 1997). Atualmente, o CBZ não é aprovado na União Europeia para uso como agroquímico, mas é utilizado como conservantes de filmes, fibras, couro borracha, materiais polimerizados e materiais de construção (BELLISAI *et al.*, 2021)

Em diversas regiões já foram detectadas concentrações de CBZ em águas superficiais ou água para consumo, como China (DONG *et al.*, 2021), Espanha (QUINTANA; DE LA CAL; BOLEDA, 2019), Alemanha (MEREL *et al.*, 2018) e Portugal (GONZALEZ-REY *et al.*, 2015). Na Tabela 2 são apresentadas as concentrações médias e valores máximos identificados nesses países.

Tabela 2 – Locais, tipos de recurso hídrico, média e valor máximo de CBZ detectado. Fonte: Autor.

| País | Região | Tipo de Recurso Hídrico | Média | Valor Máximo Identificado |
|---|-----------------|-------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| China (DONG <i>et al.</i> , 2021) | Huangpu River | Águas superficiais | $1,22 \times 10^{-1}$ $\mu\text{g/L}$ | 2,39 $\mu\text{g/L}$ |
| Espanha (QUINTANA; DE LA CAL; BOLEDA, 2019) | Llobregat River | Águas superficiais | - | 9,57 $\mu\text{g/L}$ |
| Alemanha (MEREL <i>et al.</i> , 2018) | River Rhine | Efluente final de ETE | $2,49 \times 10^{-2}$ $\mu\text{g/L}$ | $7,8 \times 10^{-2}$ $\mu\text{g/L}$ |
| Portugal (GONZALEZ-REY <i>et al.</i> , 2015) | Arade River | Águas superficiais | - | $4,5 \times 10^{-2}$ $\mu\text{g/L}$ |

Ademais, o CBZ foi detectado na água de diversas cidades brasileiras, como Porto Alegre (RS), Rio de Janeiro (RJ) e São Paulo (SP), de acordo com o levantamento realizado pelo *Public Eye* e Agência Pública, por meio dos dados do Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Sisagua) do Ministérios da Saúde de 2014 a 2017. Em Porto Alegre, das 43 amostras de água de distribuição, o CBZ foi encontrado em 37 delas (PUBLIC EYE, 2020).

Geralmente, a degradação do CBZ, via rompimento parcial do éster carbâmico, resulta na formação de 2-amino-benzimidazol (Figura 2), um componente altamente tóxico, que se liga aos microtúbulos do fuso, causando o bloqueio da divisão nuclear (TEMGOUA *et al.*, 2021).

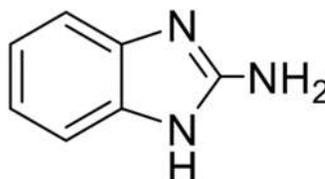


Figura 2 – Estrutura molecular do 2-amino-benzimidazol. Fonte: Temgoua et al. (2021).

Além disso, deve-se observar que o CBZ é um dos produtos de transformação dos agroquímicos benomil e tiofanato metílico em condições naturais, levando ao aumento da ocorrência ambiental do CBZ (TEMGOUA *et al.*, 2021).

Por ser um fungicida de aplicação na agricultura, quando utilizado, o CBZ é lixiviado e percolado até águas subterrâneas e/ou chegar até um recurso hídrico superficial sem passar por processos de tratamento adequados para a sua remoção. Nesse percurso ele pode estar nas formas estáveis de CBZ, 2-amino-benzimidazol e se bioacumular quando ingerido (TEMGOUA *et al.*, 2021).

3.3 Legislação Específica

As legislações e normas, no âmbito federal brasileiro, relacionadas ao tema, atualmente, são respectivos aos parâmetros físico-químicos e microbiológicos da água e de efluentes/esgoto, e são apresentados a seguir:

1) CONAMA 430 de 2005 (BRASIL, 2011) dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA (BRASIL, 2005).

2) Portaria de Consolidação Nº 5, de 28 de Setembro de 2017 (BRASIL, 2017), mais precisamente o seu anexo XX intitulado “Do Controle E Da Vigilância Da

Qualidade Da Água Para Consumo Humano E Seu Padrão De Potabilidade”, que consolida as normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde recentemente atualizada pela Portaria GM/MS N° 888, De 4 De Maio De 2021 (BRASIL, 2021) que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

A CONAMA 430/2005 (BRASIL, 2011), aborda limites de efluentes em sua maioria de compostos inorgânicos, mas também aborda as seguintes moléculas orgânicas: Benzeno, Clorofórmio, Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2 trans), Estireno, Etilbenzeno, Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina), Tetracloroeto de carbono, Tricloroetano, Tolueno e Xileno. A maioria desses são compostos orgânicos com apenas um anel aromático (Benzeno, Estireno, Etilbenzeno, Fenóis, Tolueno e Xileno) e podem representar os últimos estágios de decomposição de substâncias orgânicas derivadas dos CPE, pois os anéis aromáticos são mais persistentes (TEMGOUA *et al.*, 2021).

Das legislações e normas acima citadas, a Portaria GM/MS N° 888, de 4 de maio de 2021 (BRASIL, 2021), possui uma tabela de padrão máximo permitido de substâncias orgânicas que representam risco à saúde, e uma tabela de padrão máximo permitido de agroquímicos e metabólitos. Alguns compostos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Padrão de potabilidade de alguns compostos das tabelas de substâncias orgânicas, e agroquímicos e metabólitos que representam risco à saúde da Portaria GM/MS Nº 888.

Fonte: BRASIL 2021

| Parâmetro | Chemical Abstract Service *** | Unidade | Valor Máximo Permitido (VMP) |
|--------------------|-------------------------------|-------------|------------------------------|
| Benzeno | 71-43-2 | µg/L | 5 |
| Etilbenzeno | 100-41-4 | µg/L | 300 |
| Tolueno | 108-88-3 | µg/L | 30 |
| Carbendazim | 10605-21-7 | µg/L | 120 |
| | 50-29-3 (p,p'-DDT) | | |
| DDT*+DDD**+DDE** | 72-54-8 (p,p'-DDD) | µg/L | 1 |
| | 72-55-9 (p,p'-DDE) | | |

*DDT (diclorodifeniltricloroetano). DDD (diclorodifeniltricloroetano),
DDE (diclorodifenildicloroetileno)

** DDE e DDD são químicos idênticos ao DDT que contaminam preparações comerciais de DDT. O DDE não tem utilização comercial. O DDD é também utilizado para matar pragas, mas a sua utilização foi também banida (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2002).

*** Chemical Abstracts Service é uma designação numérica atribuída a substâncias químicas pela *American Chemical Society* (Sociedade Americana de Química).

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária brasileira (ANVISA) banuiu a aplicação e a produção do CBZ em 08/08/2022, devido ao seu potencial em causar efeitos mutagênicos, propriedades tóxicas para a fisiologia reprodutiva, toxicidade para o desenvolvimento embrionário e neonatal, e da impossibilidade de determinação de limiares seguros de exposição aos humanos para esses efeitos toxicológicos (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2022).

3.4 Tratamento de Água para Consumo Humano

A primeira etapa, antes do tratamento de água, é sua captação em manancial subterrâneo ou superficial por meio de bombas e adutoras, conduzindo a água bruta em direção à estação de tratamento de água (ETA) propriamente dita. Dependendo do local de captação, a etapa de gradeamento pode vir antes dessa etapa ou depois.

Em sistemas convencionais de tratamento, ao chegar na ETA, a água passa por um medidor de vazão, usualmente uma calha Parschall, a qual também serve como sistema de mistura rápida, onde ocorre a correção de pH e a adição de um coagulante,

permitindo o processo de coagulação com o objetivo de desestabilização de carga das partículas coloidais (SECKLER, S., 2017).

Após, ocorre o processo de floculação, o qual, por meio de reduções de gradientes de velocidade, permite a agregação das partículas coloidais, de maneira que possam ser removidas da fase líquida por processos de separação sólido-líquido, como a decantação ou flotação por ar dissolvido (SECKLER, S., 2017).

A água clarificada é transportada por calha para a etapa de filtração, usualmente feita em meio granular usando areia ou areia e antracito, cuja função é remover as partículas coloidais remanescentes. Dessa maneira, as partículas que não foram removidas nas etapas de sedimentação ou flotação são removidas no processo de filtração (SECKLER, S., 2017).

Os processos anteriormente descritos visam, em sua maioria, a remoção de partículas coloidais presentes na fase líquida e, invariavelmente, microrganismos também são afetados. Porém, é necessário um processo adicional que possibilite a inativação de microrganismos patogênicos presentes na água. Dessa maneira, a próxima etapa é a de desinfecção, geralmente realizada por processos químicos (cloraminas, dióxido de cloro, ozônio etc.) ou físicos (radiação UV-C_{254nm}) (SECKLER, S., 2017). O objetivo é eliminar organismos patogênicos que possam trazer riscos à saúde humana. No Brasil, ocorre ainda a adição de flúor, e correção de pH, seguindo para armazenamento e distribuição.

Os processos convencionais de tratamento de água não são projetados para eliminar os CPE presentes na captação, ou seja, os contaminantes presentes na água captada acabam por ser detectados na água potável pós-tratamento (PATEL *et al.*, 2019; PERIN *et al.*, 2021). Assim, as ETA devem ser readequadas/reformuladas utilizando tecnologias avançadas a fim de mitigar a presença desses contaminantes na água potável, tornando-a mais segura para o consumo humano.

Ao decorrer dos anos, outros processos foram desenvolvidos, alguns substituindo por inteiro os sistemas convencionais, e outros incrementando-os. Alguns desses são os processos oxidativos avançados (POA), os de separação por membranas (PSM) e os processos de adsorção por carvão ativado (CA).

3.5 Carvão Ativado

O CA pode ser proveniente de diversas fontes orgânicas, como madeira, carvão, osso, ou cascas de nozes, de amêndoas ou de coco. Esses materiais são submetidos a um processo de pirólise e são ativados pela exposição a gases oxidantes, como vapor de dióxido de carbono em altas temperaturas. O processo resulta num material extremamente poroso, sendo assim com uma elevada superfície específica (METCALF & EDDY, 2016).

As características do material de origem do carvão ativado e do procedimento de preparação definem as propriedades superficiais, a distribuição do tamanho dos poros e as características de regeneração (METCALF & EDDY, 2016). O método de classificação entre granular e em pó pode variar de acordo com a referência escolhida. De acordo com METCALF & EDDY (2016) é descrita a seguir. O intervalo entre 0,1 e 0,074 mm de diâmetro equivaleria a carvões intermediários entre pó e granulares.

- Partículas maiores que 0,1 mm de diâmetro são considerados granulares;
- Partículas menores que 0,074 mm são considerados pó.

Os carvões ativados possuem uma alta taxa de adsorção de matéria orgânica, assim como apresentam ação com inorgânicos, como (nitrogênio, sulfetos e metais, entre outros) (METCALF & EDDY, 2016).

METCALF & EDDY (2016), citam que a adsorção é considerada uma operação de transferência de massa, pois há transferência do poluente da fase líquida (solubilizada) para a fase sólida (adsorvida). O uso de CA, portanto, se caracteriza por fazer uma transferência de fase do poluente, não ocorrendo a sua degradação.

O CAP pode ser utilizado em conjunto com o PSM, assim tenta-se unir o melhor dos dois processos: a adsorção de contaminantes alvo pelo CAP, que garante cinéticas de adsorções mais rápidas e uso de menores quantidades de CA; por outro lado, a membrana age como uma barreira segura contra protozoários, bactérias e turbidez. Também, diminui-se a possibilidade de que ocorra incrustações nas membranas (*fouling*) de forma econômica e eficaz (YANG *et al.*, 2019), pois as partículas orgânicas são adsorvidas pelos carvões ativados ao invés de seguirem para a membrana.

Após passar por esse processo, o permeado segue para o processo de filtração lenta, desinfecção, ajuste de pH e por último a distribuição. O concentrado, aquilo que

não passou pela membrana, é composto por CAP saturado, coagulante, matéria orgânica (MO), CPE, íons inorgânicos etc. Assim há duas problemáticas presentes: como remover os CPE e MO do concentrado evitando que reiniciem os ciclos de lixiviação e percolação até atingir uma fonte de água; e como recuperar o CAP para reuso no processo.

O CA também pode ser empregado em ETA convencionais, já que estas possuem as etapas de gradeamento, coagulação, floculação, decantação, filtração e cloração. O CAP é empregado logo após a captação, sendo removido posteriormente nas etapas de decantação e filtração, ou aplicados como CAG, após a etapa de filtração, em leitos fixos.

Nessas situações, o CA é utilizado, principalmente, para remover 2-metilisoborneol (MIB) e geosmina (YUAN *et al.*, 2020). A MIB e geosmina são metabólitos de algas responsáveis por problemas de odor e gosto em águas de abastecimento público de água potável (SRINIVASAN; SORIAL, 2011). Porventura, a aplicação do CA remove outros contaminantes contidos na água, porém, no Brasil, o mecanismo é utilizado apenas quando o problema de odor e gosto é identificado.

Estudos tem indicado que o CA apresenta boa remoção de agroquímicos. (LARASATI; FOWLER; GRAHAM, 2022) obtiveram uma remoção de 74% de metaldeído ($C_8H_{16}O_4$); pesticida contra lesmas, caracóis e outros gastrópode; em 2 horas em testes de coluna. DERYLO-MARCZEWSKA *et al.*, (2019) obtiveram uma remoção de meia-vida de adsorção de 105 min a 139 min de herbicidas fenoxiacéticos (2,4-D, 4-CPA, 2-CPA), grupo de derivados clorídricos de fenoxiácidos. SEYHI *et al.*, (2014) adsorveram heptacloro, um inseticida organoclorado e obtiveram de 92% a 97% de remoção do contaminante por 22,5 h de experimento.

O estudo de EL-SHEIKH *et al.*, (2008) avaliou a eficácia de remoção de Propoxur (inseticida carbamato), Atrazina (herbicida triazina) e Metidatião (um inseticida organofosforado e acaricida) com três sorventes diferentes nanotubos de carbono de paredes múltiplas, sílica C18 e CA. Os autores concluíram que embora a capacidade de adsorção dos nanotubos tenha sido maior que AC e C18, o desempenho analítico de AC pode ser aproximado dos outros sorventes, e por se tratar de um sorvente menos custoso, ele seria o de melhor custo-benefício.

3.5.1 MECANISMOS DE ADSORÇÃO

A capacidade de adsorção teórica do CA pode ser definida pelas isotermas de adsorção, compostas por meio de experimentos em que uma quantidade do contaminante conhecida é posta em contato com quantidades variadas de CA e o tempo de adsorção é na escala de dias. Quando a taxa de adsorção do contaminante no CA se iguala à taxa de remoção (dessorção), se atinge a condição de equilíbrio e a capacidade de adsorção do CA foi exaurido (METCALF & EDDY, 2016).

A adsorção do CA se dá, basicamente por duas principais formas, física e química. A adsorção física ocorre por meio das forças intermoleculares de atração das espécies, a qual ocorre entre o adsorvato e a superfície do adsorvente e cujo equilíbrio envolve fenômenos de atração por forças de Van der Waals (FOUST *et al.*, 1982). Nenhuma ligação é realizada ou desfeita e a espécie química do adsorvato permanece inalterada, portanto, é considerada uma adsorção com baixa força de atração e reversível.

Já na adsorção química, ocorre a formação de ligações químicas entre os adsorvato e o adsorvente, ocorrendo o rearranjo dos elétrons entre as espécies envolvidas. Ao sofrer mudança química, o adsorvato geralmente é dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos que são ligados ao material adsorvente (CIOLA, 1981).

Fatores como o pH e a composição química do adsorvato e do adsorvente são muito importantes para esse processo (CRINI, 2005). DAI (1994), também cita a importância do potencial zeta do CA. O potencial zeta é o valor da carga medida na superfície de algum material, neste caso, do material adsorvente, e tem relação direta com a interação eletrostática entre os dois. Teoricamente, o potencial zeta corresponde à camada fixa de íons agregada à partícula (METCALF & EDDY, 2016).

As características mais importantes são a textura do adsorvente e a área específica significativa (aumentada pelos tamanhos dos poros) (PICCIN, 2013). NEWCOMBE; MORRISON; HEPPLWHITE (2002), concluíram que o mecanismo de adsorção predominante de materiais orgânicos naturais depende da relação do tamanho do adsorvato e do tamanho dos poros do material adsorvente.

MARQUES *et al.* (2017), ao testarem a adsorção de paracetamol e ácido clofíbrico pelo CAG, citam que a solução chegou ao equilíbrio de adsorção após 6 h de contato, removendo 50% no caso do paracetamol e 80% no caso do clofíbrico.

Já BERENGUER et al. (2010), ao adsorver fenol, mantiveram a solução em contato com o CA por 7 dias para obter a saturação do CAG.

O carvão ativado granular alcança o equilíbrio em um tempo mais longo do que o carvão ativado em pó, pois a área efetiva e o contato com os poros do carvão em pó são maiores (MARQUES *et al.*, 2017).

3.5.2 PROCESSO DE RECUPERAÇÃO E REGENERAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Na sociedade cada vez mais preocupada com a diminuição de resíduos, tanto pela questão ambiental, quanto pela econômica, a reutilização de materiais se torna de maior interesse. No caso dos carvões ativados, para a sua reutilização são necessárias técnicas de recuperação que podem envolver processos de dessorção para que a sua capacidade adsorviva seja recuperada e ele possa ser reutilizado no processo.

3.5.2.1 REGENERAÇÃO POR VIA TÉRMICA

Os processos térmicos de regeneração consistem no aquecimento do material sob atmosfera inerte ou oxidante. É o método de regeneração mais amplamente utilizado por sua simplicidade e alta eficiência, porém necessita de uma operação *ex situ*, envolvendo uma pré-secagem e o transporte do CA exaurido. O processo também altera as propriedades do CA, podendo modificar as propriedades de adsorção. Estudos resultaram em regenerações de 82% a 100% (BUNKER; DVORAK; ALY HASSAN, 2023; SABIO, E *et al.*, 2004). No entanto, os altos custos são um ponto negativo, há um gasto energético elevado para aumentar a temperatura e manter a cerca de 800 a 850 °C. Além disso há perda do material por atrito, queima e lavagem (10 a 20% são estimados) (SABIO, E. *et al.*, 2004). Dependendo da taxa de atrito, o CA pode passar por aproximadamente 7 a 12 ciclos de regeneração térmica (NARBAITZ; MCEWEN, 2012).

3.5.2.2 REGENERAÇÃO QUÍMICA

O método consiste na dessorção de espécies adsorvidas por meio de solvente ou uma solução que contém qualquer outra espécie que modifique o equilíbrio de adsorção. A introdução do método pode ser *in situ* ou *ex situ* (MCQUILLAN, 2021). A eficiência

de regeneração geralmente é inferior a 70% (MARTIN; NG, 1984) e cerca de 10 a 15% dos poros do CA são obstruídos (ANGELES FERRO-GARCIA *et al.*, 1996). O solvente, após o processo, precisa passar por um método de purificação, pois o material dessorvido ainda se encontra dissolvido nele, o que também não é ambientalmente favorável, sendo esse processo, recomendado quando o adsorvato possui valor agregado (SABIO, E. *et al.*, 2004).

A regeneração química pode ser realizada por agente oxidantes, como o ozônio, cloro, peróxido e persulfatos (MCQUILLAN, 2021). Esse processo possui diferentes valores de eficiência de regeneração e pode destruir as propriedades químicas da superfície do CA (SHEINTUCH; MATATOV-MEYTAL, 1999).

O ozônio destrói seletivamente compostos orgânicos ao reagir com compostos ricos em elétrons, como aminas e compostos aromáticos (SÁNCHEZ-POLO; VON GUNTEN; RIVERA-UTRILLA, 2005). LIU *et al.* (2017), afirmam que a ozonização pode restaurar mais de 90% da capacidade de adsorção do CA, porém os orgânicos dessorvidos não puderam ser efetivamente mineralizados durante a regeneração no seu experimento, sendo necessário tratamento adicional.

3.5.2.3 REGENERAÇÃO POR MICRO-ONDAS

A regeneração por micro-ondas ocorre na faixa de frequência de 300 MHz a 300 GHz, as quais possuem capacidade de penetração muito forte (ZHANG *et al.*, 2007), acarretando o aquecimento a nível molecular. A irradiação por micro-ondas pode fazer as moléculas polares girarem rapidamente, gerando efeitos de calor (ZHANG *et al.*, 2007), podendo alterar a função termodinâmica enfraquecendo as intensidades de ligação química da molécula, regenerando assim o CA (QUAN *et al.*, 2004). O processo possui como vantagem tempos curtos de regeneração (FOO, K. Y.; HAMEED, 2012), apresenta operação simples e equipamentos com vida útil longa, podendo ser utilizado *ex situ* ou *in situ* (SUN *et al.*, 2017). Os valores de regenerações alcançados variam entre 75% a 94% (CHANG, S.-H. *et al.*, 2010; FOO, K.Y.; HAMEED, 2012; GAGLIANO *et al.*, 2021).

O método por micro-ondas também pode ser empregado em conjunto com outras técnicas, de acordo com SUN *et al.* (2017), que associaram o processo com lâmpada

ultravioleta para degradar o composto alvo cloranfenicol. Nesse caso, por ser um processo associado a um sistema de oxidação, há a possibilidade de formação de compostos mais tóxicos do que o contaminante que se quer tratar, em especial os que contiverem cloro (GÓMEZ-PACHECO *et al.*, 2012).

A regeneração por micro-ondas tem sido utilizada no CA saturado por corantes (CHANG, S. H. *et al.*, 2010), produtos farmacêuticos (ANIA *et al.*, 2007) e compostos fenólicos (BO *et al.*, 2006).

3.5.2.4 REGENERAÇÃO ELETROQUÍMICA

A regeneração eletroquímica tem a vantagem de ser operada *in situ* (BERENGUER *et al.*, 2009). Com isso, pode haver a minimização de etapas unitárias e consumir menor quantidade de energia do que o processo térmico, o qual é mais comumente utilizado. Além disso, poucos produtos são utilizados para o auxílio da reação, conduzindo a uma redução de custos, minimizando problemas de manuseio e possíveis danos ambientais. No processo, o elétron pode ser considerado como o principal reagente (COMNINELLIS *et al.*, 2008).

NARBAITZ; CEN (1994) concluíram em seus trabalhos que o mecanismo de regeneração do CAG é induzido, primeiro, pela dessorção do contaminante (i), depois, pela decomposição do contaminante em solução (ii) (NARBAITZ; CEN, 1994).

i) Dessorção

A dessorção pode ocorrer por meio de três fatores principais, pela mudança do pH, pelas possíveis reações de oxidação com o eletrólito, e pela dessorção elétrica (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018).

Para ilustrar o mecanismo de dessorção, os trabalhos de ZHANG (2002); ZHANG; YE; ZHONG (2002) e ZHAN *et al.* (2016) monitoraram a dessorção de fenol em intervalos de tempo definidos e aplicando diferentes correntes. Como observado na Figura 3, houve um aumento da concentração do contaminante de interesse ao longo do tempo, o que evidencia o processo da sua dessorção provindo do CA, e, após isso, a

redução da concentração desse contaminante à medida que o tratamento continua e o processo de oxidação se inicia.

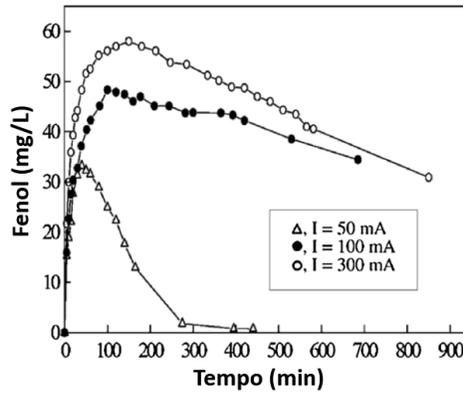
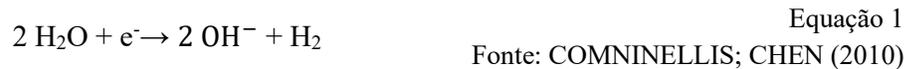


Figura 3 – Evolução da concentração de fenol dissolvido na água, proveniente da regeneração eletroquímica do carvão ativado. Fonte: adaptado de ZHANG; YE; ZHONG (2002).

Dentro de uma célula eletrolítica, no ânodo ocorrem as reações de oxidação e no cátodo ocorrem as reações de redução. Após a aplicação de corrente ou potencial elétrico, uma das reações predominantes é a eletrólise da água (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993), a qual resulta, simultaneamente, na produção de $H_{2(g)}$ (cátodo - Equação 1) e $O_{2(g)}$ (ânodo - Equação 2), íons hidrogênio (H^+) e íons hidroxila (OH^-) (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993). A geração dos dois íons cria rapidamente uma frente ácida e básica dentro do sistema, o que também ocasiona na mudança de pH, principalmente na superfície dos eletrodos (ACAR; ALSHAWABKEH, 1993). No cátodo ocorre produção de OH^- e pH básico, já no ânodo ocorre a produção de H^+ e pH ácido (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018).



No trabalho de KARIMI-JASHNI; NARBAITZ (2005), é concluído que essas mudanças de pH foram cruciais para a regeneração eletroquímica do CA; assim como no trabalho de (BERENGUER et al., 2010). Neste último trabalho, a mudança no pH

ocasionou o aumento da solubilidade do contaminante e repulsões eletrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente (CAG). Os autores também concluíram que o aumento do pH nas proximidades do cátodo incrementou a solubilidade do contaminante em questão, e o contrário, na diminuição de pH nas proximidades do ânodo, a solubilidade decresceu.

Os dois íons, provenientes da hidrólise, migram para o eletrodo de carga oposta e neutralizam as frentes de pH (ACAR *et al.*, 1995). ACAR; ALSHAWABKEH (1993) concluíram que, pelo H^+ possuir uma mobilidade iônica cerca de 1,8 vezes maior do que os OH^- , períodos operacionais mais longos podem resultar em uma frente ácida dependendo das condições e configuração da célula eletroquímica.

Além da migração dos produtos provenientes da hidrólise, quando um eletrólito é adicionado, seus íons também apresentam o comportamento de migrar para a carga oposta (MCQUILLAN, 2021). A adição de eletrólito suporte é necessária para que a passagem de elétrons seja favorecida, principalmente em soluções deionizadas. A partir de sua adição, é possível originar compostos que reajam com os contaminantes alvo e alterem a sua solubilidade, como demonstrou ZHANG (2002) e ZHANG; YE; ZHONG (2002).

Em trabalhos de ZHANG (2002) e ZHANG; YE; ZHONG (2002), foi demonstrado que o aumento de concentração do eletrólito suporte NaCl beneficiou a solubilização do fenol adsorvido no CA. A partir de condições favoráveis, o Na^+ reagiu com o fenol e formou o fenato de sódio, composto que é mais solúvel em água do que o fenol. Como as cargas positivas tendem a ir para o cátodo, teve maior porcentagem de dessorção próximo a esse eletrodo, cerca de 20% maior do que o carvão próximo ao ânodo.

Em contrapartida, KARABACAKOĞLU; SAVLAK (2014) relatam que, próximo ao ânodo, onde se concentrou o cloreto, se formou uma espécie aniônica de cromo (VI) mais solúvel do que a sua forma adsorvida no CA. Desses dois trabalhos é possível perceber que essa forma de dessorção é bem específica e depende do contaminante, da natureza do eletrólito suporte, assim como da possibilidade de o composto resultante da reação ser mais solúvel.

O CA pode ser caracterizado como um semicondutor que detém carga superficial. A aplicação de uma corrente ou potencial elétrico no sistema resulta em uma superfície carregada e, conseqüentemente, repele as outras cargas semelhantes

(ZHANG *et al.*, 2013). No estudo de BÁN; SCHÄFER; WENDT (1998), ao aplicar um potencial positivo (oxidativo), ocorreu a diminuição de cátions adsorvidos, e ao aplicar um potencial negativo (reduzidor) ocorreu a diminuição de ânions adsorvidos. No mesmo estudo, foi observado que moléculas sem carga tem mais chances de serem adsorvidas em um potencial de carga zero, enquanto são desorvidas do CA em potenciais anódicos e catódicos cada vez mais elevados via deslocamento por dipolos de solvente. Ou seja, não apenas os compostos ionizados e dissociados são afetados pela aplicação de corrente ou potencial, mas também compostos de carga zero são influenciados (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018).

ii) Decomposição do contaminante

A decomposição do contaminante adsorvido no CA a um produto não tóxico é algo desejado após a desorção do contaminante, evitando tratamentos secundários, a qual pode ocorrer por oxidação direta ou indireta (PANIZZA; CERISOLA, 2009a).

O contaminante, após ser desorvido por uma das vias descritas anteriormente, ou por combinações delas, pode migrar e adsorver na superfície do ânodo, no qual pode ser oxidado pela transferência direta de elétrons (oxidação direta). Esse mecanismo possui algumas desvantagens como cinética lenta (COMNINELLIS; CHEN, 2010) e possibilidade de formação de radicais orgânicos que polimerizam na superfície do eletrodo (PANIZZA; CERISOLA, 2003), e assim diminuem o potencial de oxirredução dos eletrodos, causando envenenamento da superfície.

O mecanismo de oxidação indireta envolve a degradação do contaminante por meio de espécies ativas eletrogeradas com a hidrólise da água ou do eletrólito de suporte. Exemplos desses compostos são: peróxido de hidrogênio (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015), ozônio (MERÉNYI *et al.*, 2010) e HO[•] provenientes da hidrólise (MARSELLI *et al.*, 2003); espécies de cloro (Cl₂, ClO₂⁻, ClO₂, ClO₃⁻, ClO₄⁻) (BRITO, C. D. N. *et al.*, 2015) e de sulfato (S₂O₈²⁻ e SO₄^{-•}) (BARRETO *et al.*, 2015) provenientes do eletrólito.

Há um consenso de que os HO[•] sejam a via mais desejada para os mecanismos de degradação. Esse oxidante possui uma baixa seletividade degradando uma grande quantidade de compostos orgânicos, com a possibilidade de conduzir à mineralização (formação de CO₂, H₂O e íons inorgânicos) (COMNINELLIS; CHEN, 2010). O HO[•] é

formado pela Equação 3 (COMNINELLIS; CHEN, 2010) e têm duração de meia vida no meio reacional de 10^{-9} s (LENZEN; LUSHCHAK; SCHOLZ, 2022).



Já na Tabela 4 são apresentados os potenciais de oxirredução padrão de outros oxidantes.

Tabela 4 – Potenciais de oxirredução padrão de agentes oxidantes.

Fonte: Adaptado de MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD (2018).

| Agente oxidante | Reação de redução | E°/V vs. SHE |
|------------------------|--|--------------|
| Flúor | $\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HF}$ | 3,05 |
| | $\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$ | 2,87 |
| Radical hidroxila | $\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ | 2,87 |
| Radical sulfato | $\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ | 2,80 |
| Íon ferrato | $\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ | 2,60 |
| Ozônio | $\text{O}_{3(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$ | 2,20 |
| Persulfato | $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$ | 2,01 |
| Peróxido de hidrogênio | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,763 |
| Íon permanganato I | $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_{2(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,67 |
| Íon hidroperoxila I | $\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ | 1,65 |
| Íon permanganato II | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | 1,51 |
| Íon hidroperoxila II | $\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ | 1,44 |
| Íon dicromato | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | 1,36 |
| Cloro | $\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$ | 1,358 |
| Dióxido de manganês | $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,23 |
| Oxigênio | $\text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ | 1,229 |
| Bromo | $\text{Br}_{2(\text{l})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$ | 1,065 |

3.5.3 ASPECTOS RELACIONADOS À EFICIÊNCIA DA REGENERAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CARVÃO ATIVADO

A eficiência do processo eletroquímico aplicado à regeneração do CA, depende de inúmeros fatores, como o tipo do material de eletrodo, modo de operação (galvanostático ou potenciostático), corrente ou potencial aplicado, tipo do eletrólito de

suporte, tempo de processo, vazão, transporte de massa e configuração do reator, por exemplo. Alguns desses parâmetros serão discutidos a seguir.

3.5.3.1 MATERIAL DE ÂNODO

Os materiais utilizados como ânodo nos processos eletroquímicos, podem ser divididos em eletrodos ativos para a reação de evolução de oxigênio (REO) (Equação 4) ou não ativos para a REO (COMNINELLIS; CHEN, 2010).



Os ânodos ativos, são os de óxidos de metais mistos como por exemplo o IrO_2 , RuO_2 , TaO_2 e TiO_2 (COMNINELLIS; CHEN, 2010). Nesses materiais, o HO^\bullet gerado na superfície oxidam o próprio ânodo, formando um óxido superior (MO_{x+1}). A partir daí, pode ocorrer a REO ou a conversão das substâncias orgânicas (oxidação), não havendo a mineralização do contaminante (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018). Porém, essa conversão pode ser considerada suficiente se os produtos de conversão forem biodegradáveis (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018) e assim seguirem para um tratamento adicional biológico.

Devido à grande competição entre as reações de formação de HO^\bullet e a REO, a eficiência energética pode ser comprometida, além de apresentar maiores tempos de tratamento. Por esses motivos, em muitos casos, é recomendado utilizar ânodos de materiais não ativos para a REO (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018).

Os ânodos não ativos, geralmente utilizados, são feitos com PbO_2 , SnO_2 e diamante dopado com boro (DDB), e nesses materiais não há reações químicas para com os HO^\bullet , diminuindo a tendência à REO e favorecendo a formação de HO^\bullet (COMNINELLIS; CHEN, 2010).

O ânodo não ativo com maior janela de potencial e com menor tendência à REO é o de DDB, sendo o mais recomendado para o processo eletroquímico (MARSELLI *et al.*, 2003; PANIZZA; CERISOLA, 2009b). A desvantagem do uso desse material é o seu custo. No entanto, por ser mais eficiente na formação de HO^\bullet e apresentar

maior degradação dos contaminantes, há, em geral, menor tempo de tratamento e gasto energético (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018).

Apesar das vantagens citadas, o DDB possui a necessidade de a fina camada de diamante ser depositada em um material de suporte compatível no quesito de dilatação térmica; os materiais mais utilizados para esse fim são o silício, tântalo, nióbio e tungstênio. O silício, apesar de ser suporte natural do diamante, é muito frágil e possui baixa condutividade. Já o tântalo, nióbio e tungstênio são muito caros, tornando difícil a escalabilidade do processo com esse eletrodo (WOHLMUTH DA SILVA, 2018).

Outro material que poderia ser utilizado é o titânio, o qual possui uma boa condutividade elétrica, resistente mecanicamente, é eletroquimicamente inerte e não é caro em relação aos demais. Porém, a estabilidade com a camada de diamante ainda não é satisfatória, rachaduras podem aparecer e causar a separação dessa camada durante longos usos em processos eletroquímicos (COMNINELLIS; CHEN, 2010). De acordo com análise de voltamograma nos estudos de DA SILVA et al. (2018), há menos reações secundárias que diminuem o rendimento da eletrogeração de HO^\bullet ao se utilizar DDB depositado em silício comparando-se com nióbio (relação feita com a mesma quantidade de ppm de boro nos dois ânodos).

3.5.3.2 DENSIDADE DE CORRENTE

O parâmetro mais fácil de controlar no processo eletroquímico é o potencial ou a corrente aplicada. Usualmente, os processos eletroquímicos são conduzidos em modo galvanostático (aplicando uma corrente fixa), uma vez que, quando o processo é operado em modo potencioestático (aplicando um potencial fixo), existe grande possibilidade de envenenamento do ânodo devido à polimerização de compostos orgânicos em sua superfície (INIESTA, 2001).

Em conjunto com o material do ânodo, a densidade de corrente (j , mA/cm^2) aplicada controla quais reações podem ocorrer e geralmente, estão relacionados com a eficiência do processo. Como regra geral, quanto maior o valor de j , maiores as taxas de degradação dos compostos. Porém esses valores não podem ser aumentados indefinidamente, pois podem promover reações parasíticas não desejadas, como a REO (ZHOU, M. H.; LEI, 2006). Nesse caso, o custo energético dispendido pelo aumento da

corrente pode não compensar a regeneração ganha (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018), ou ainda, a regeneração pode diminuir (BERENGUER et al., 2010; ZHANG; YE; ZHONG, 2002).

3.5.3.3 ELETRÓLITO DE SUPORTE

A presença de íons que servirão como eletrólito suporte, suas concentrações e composição são fundamentais para um bom desempenho do processo eletroquímico, pois estão diretamente ligados à condutividade da solução e, em muitos casos, dependendo do eletrólito, a geração de espécies oxidantes (Tabela 4, página 35).

No processo de regeneração eletroquímica do CA, o eletrólito suporte poderá agir de duas maneiras, i) auxiliando no processo de dessorção; ou ii) interagindo com o material de eletrodo ou HO^\bullet para gerar outras espécies oxidantes e auxiliar na degradação do contaminante (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018).

Os eletrólitos de suporte mais utilizados são o NaCl e o Na_2SO_4 , por apresentarem baixo custo e estarem presentes em amostras ambientais. Conforme descrito na Tabela 4, página 35, em presença de NaCl ou de Na_2SO_4 , há a possibilidade de gerar oxidantes auxiliares (SOWMIYA *et al.*, 2016). Porém, espécies mais tóxicas do que o contaminante precursor, podem ser formadas como as espécies orgânicas cloradas (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018).

As concentrações também são importantes, baixas concentrações acarretam maior consumo energético devido ao baixo transporte de elétrons, já elevadas concentrações podem desempenhar uma ação oxidativa menos eficiente devido ao sequestro de HO^\bullet (SASIDHARAN PILLAI; GUPTA, 2016).

Na Tabela 4, página 35, é demonstrado que os íons do Na_2SO_4 , podem gerar espécies oxidantes de maior potencial de oxirredução do que os formados na presença de NaCl. No estudo de realizado por BERENGUER et al. (2009), no entanto, foi demonstrado que, em determinadas condições experimentais, o uso de NaCl como eletrólito suporte apresentou melhores resultados do que quando utilizado H_2SO_4 ou NaOH; fato que pode estar relacionado pela interação das espécies formadas com o contaminante utilizado no estudo.

ZHOU; LEI (2006) testaram as concentrações de 1, 2, 5 e 10 g/L do eletrólito suporte NaCl, na regeneração eletroquímica do CA saturado com p-nitrofenol e os resultados estão expressos na Figura 4. Observa-se que o aumento da concentração do eletrólito conduz a um incremento na regeneração eletroquímica do CA, sendo a concentração ótima de 5 g/L. Também é perceptível que, a partir da concentração de 5 g/L, não há um incremento na regeneração, portanto há um limite de influência positiva na regeneração alcançada pelo aumento da concentração do eletrólito. De acordo com o autor, isso ocorre, pois maiores concentrações de eletrólito podem prejudicar a formação do HO[•] devido à sua reação com o íon de cloro, e assim menos do HO[•] eletrogerado estaria disponível para a degradação do contaminante.

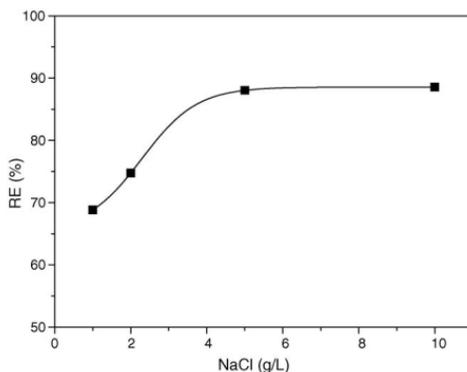


Figura 4 – Efeito de diferentes concentrações do eletrólito de suporte NaCl na regeneração eletroquímica do CA. Fonte: ZHOU; LEI (2006).

3.5.3.4 pH

FERRÁNDEZ-GÓMEZ et al. (2021), em seus experimentos, revelaram que a maior recuperação do carvão ativado se deu em menores valores de pH. De acordo com os autores, isso pode ocorrer por causa da limitação da formação de oxigênio no ânodo (REO) em meios ácidos. Assim como WANG; ZHAO; FU (2008) citam que em condições ácidas há limitação na formação de oxigênio, melhorando a produção de HO[•]. SOWMIYA et al., (2016) citam que, em condições alcalinas, as formações de íons clorato, perclorato e hipoclorito diminuem a eficiência da degradação do sistema, pois possuem menor poder oxidativo do que outras espécies.

Por outro lado, MARTIN; NG, (1984) citam que o aumento do pH modificou a polaridade dos óxidos presentes na superfície do CAG, assim reduziu a força de atração entre o adsorvato e o adsorvente, o que auxiliou no processo de regeneração. O autor também cita que o aumento de pH, causado pelo aumento do íon OH^- hidrolisou as moléculas orgânicas dos contaminantes, o que fez a molécula ser menos adsorvível.

RÁPÓ; TONK, (2021) citam que o pH, além de afetar a solubilidade e das moléculas orgânicas contaminantes e a carga superficial do adsorvente, também influencia na atividade de grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. A variação da carga da superfície do CA pela mudança de pH pode ser descoberto por meio do pH de ponto de carga zero (pH_{pcz}), que se trata do pH em que a carga da superfície do CA é neutra (WAGNER *et al.*, 2021). Ao ser adicionado em uma solução a baixo do seu pH_{pcz} , o adsorvente favorece a adsorção de espécies aniônicas e sua carga superficial é positiva. Para soluções com pH maior do que o seu pH_{pcz} , é favorecido a adsorção de espécies catiônicas e sua carga superficial é negativa (MISHRA, ROCKIADOSS; RAMAPRABHU, 2010).

3.5.3.5 TEMPO DE REGENERAÇÃO

Um processo de menor duração representa um menor custo energético, portanto, o aumento da regeneração proveniente de um acréscimo de tempo pode não representar grandes vantagens em relação ao custo de manter o processo em andamento. ZHOU; LEI (2006) analisaram amostras nos tempos de tratamento de 0; 0,5; 1; 1,5; e 2 h. No intervalo de 1 h, a regeneração do CA foi de 72,2%; no intervalo de 1,5 h foi alcançada uma regeneração de 91%; já em 2 h, 92,1%. Isso expressa que, nesse último caso, o aumento do tempo de tratamento não trouxe incremento significativo para a regeneração, mas deixou esse processo mais custoso.

O trabalho de BERENGUER *et al.* (2010) encontrou resultado semelhante ao de ZHOU; LEI (2006) ao aplicar um processo de regeneração eletroquímica de 7 h. Foi observado que ocorreu um aumento acentuado de regeneração até 3 h, após esse tempo, a regeneração continuou constante. Já em trabalho realizado por MCQUILLAN, R. (2020), observou-se que não houve melhorias significativas no processo de regeneração após um tempo de 2 h, sendo o tempo total de ensaio de 6 h, nesses tempos a regeneração foi de 26%. A autora atribui isso ao fato de que agentes

oxidantes eletrogerados atingem um ponto em que não podem mais auxiliar no processo regenerativo. Isso possivelmente ocorre devido à hipótese de que a regeneração incompleta é resultado da oxidação da superfície do GAC ou dos poros bloqueados, impedindo que as espécies oxidantes se difundam em direção aos compostos de adsorvato dentro dos poros.

3.5.3.6 TRANSFERÊNCIA DE MASSA

A eficiência do processo de regeneração eletroquímica é limitada pela transferência de massa em relação à difusão intrapartícula dos poros do CA, bem como pelo transporte do contaminante até a superfície do eletrodo, onde as reações com o HO^\bullet irão ocorrer (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018).

Portanto, é de se esperar que um aumento na turbulência auxilie o processo de regeneração e degradação do contaminante. A maneira mais simples de se aumentar a turbulência de um sistema é aumentar a vazão de circulação do líquido. Outras possibilidades estão relacionadas ao design do reator e o uso de promotores de turbulência (COMNINELLIS; CHEN, 2010).

ZHOU; LEI, (2006) demonstraram que, ao aumentar a velocidade do sistema, houve um aumento da eficiência da regeneração do CA, porém, o incremento da eficiência relacionada ao transporte de massa também alcançará um limite no sistema.

3.5.4 CONSUMO ENERGÉTICO

Em trabalho realizado por WALSH; PONCE DE LEÓN (2018), foi encontrado uma regeneração de 85% do CA utilizando o processo de regeneração eletroquímica em um tempo de tratamento de 3 h. Ao final desse tempo, o consumo específico de energia variou entre 0,2 e 1,8 kWh/kg de CA regenerado. Por outro lado, a regeneração térmica possui consumo específico de energia médio de 200 kWh/kg de CA regenerado, alcançando uma regeneração semelhante de acordo com o mesmo estudo.

De acordo com BÁN; SCHÄFER; WENDT (1998), os custos de energia para a regeneração térmica em altas temperaturas foram em torno de 600 USD/m³ de CAG recuperado no ano de 1998. Os custos são mais elevados ainda devido à perda de carvão ativado no processo. Estima-se que cerca de 10 a 20% do CA é perdido no processo de

regeneração térmica (SABIO, E. et al., 2004)(SABIO et al., 2004), exigindo compensação após cada ciclo regenerativo e até a substituição devido à alteração química da superfície original e à textura porosa causado pelo calor extremo (MCQUILLAN, 2021).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas da realização deste trabalho para o cumprimento dos objetivos estão descritas no fluxograma apresentado na Figura 5.

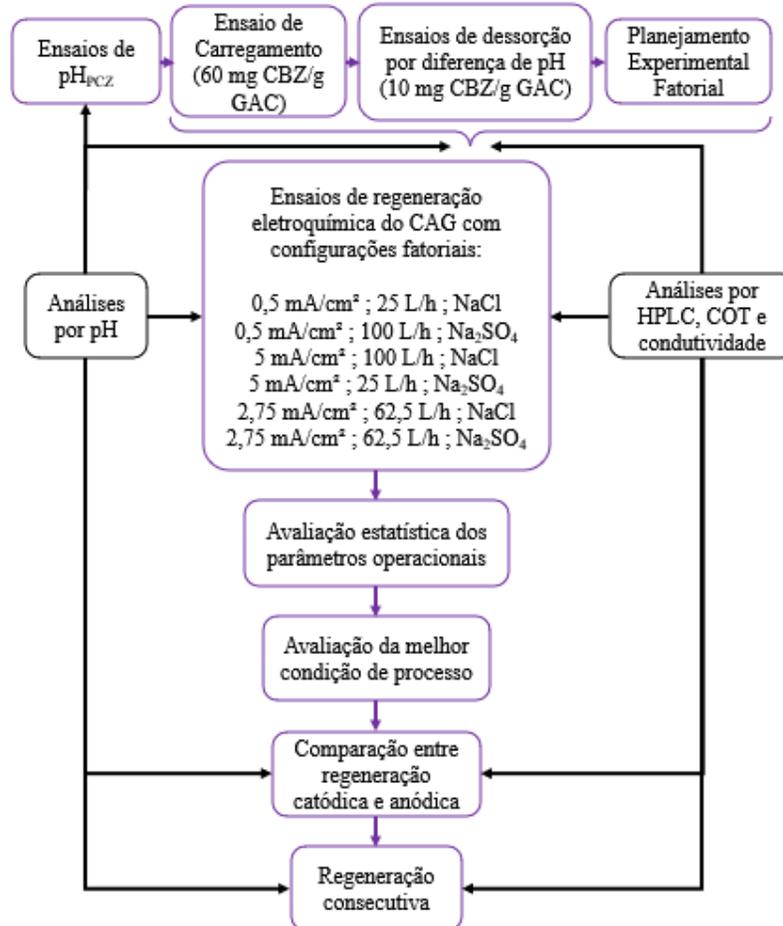


Figura 5 – Fluxograma das etapas de trabalho para a avaliação da regeneração eletroquímica do CAG saturado com CBZ. Fonte: Autor

4.1 Carvão Ativado

O carvão ativado utilizado durante os experimentos foi do tipo granular (CAG) proveniente de coco adquiridos na empresa Carbomafra. O CAG possui teor máximo de cinzas de 10%, umidade máxima de 10%, densidade aparente de 0,45 a 0,55 g/cm³ (CARBOMAFRA, [s. d.]).

O CAG foi classificado através das peneiras de 14 a 20 mesh, que equivale à abertura de grade de 1,41 mm e 0,84 mm, respectivamente. O peneiramento ocorreu num agitador automático (R0 – *tap testing sieve shaker*). Após isso, o CAG passou por três banhos de água deionizada e foi seco durante 48 h em forno à 40 °C (marca Brasimet e modelo Professional 50).

4.2 Soluções

Devido à baixa solubilidade do CBZ (99%, Sigma-Aldrich) (National Center for Biotechnology Information, 2021), as seguintes etapas foram necessárias para o preparo de 1 L de solução contendo 30 mg/L de CBZ:

1. Pesou-se 30 mg de CBZ em balança analítica (marca Shimadzu e modelo AUY220);
2. Com uma água deionizada (RO0420 da Permution e $\mu\text{S}/\text{cm} < 1,3$) previamente acidificada por meio de adição de solução contendo 1 M de H_2SO_4 a pH igual a 2,7, foi adicionado junto ao CBZ um volume até completar 1 L de solução;
3. Colocou-se a solução em agitação a 100 rpm (marca Tecnal e modelo TE - 053) por 24 h.

Para o carregamento do CA, adicionou-se o CAG na solução. Após colocou-se a solução em agitação a 100 rpm (marca Tecnal e modelo TE – 053) por 24 h.

Para as soluções de eletrólito de suporte NaCl (98%, Neon) ou Na_2SO_4 (98%, Neoquímica) foram realizadas soluções com concentrações de $\pm 5,85$ g/L de NaCl (0,1 mol/L) ou $\pm 4,73$ g/L de Na_2SO_4 (0,033 mol/L), respectivamente. A diferença no valor mássico entre os eletrólitos suporte utilizados foi para igualar a força iônica.

4.3 Análise de pH_{PCZ}

A análise foi adaptada do ensaio realizado por SILVA (2021). Foram utilizadas 4 soluções de pHs diferentes de 4, 6, 8 e 10 e composta por 0,5 mol/L de NaCl. O ajuste de pH ocorreu com soluções de 1M H_2SO_4 e NaOH. Utilizaram-se 4 frascos de Erlenmeyers, em cada foram adicionados 100 ml de cada solução dos diferentes pH e 0,5 de CAG. Os

frascos foram acondicionados em *shaker* termostático (Tecnal, TE 053) para agitação constante e temperatura ambiente ($\pm 20^\circ\text{C}$) por 24 h. Após o período, mediu-se o pH final. Os ensaios foram realizados em duplicata.

4.4 Ensaios de Dessorção por diferença de pH

Foram realizados ensaios para determinar se há ocorrência de dessorção pela diferença de pH da solução e a carga superficial do CAG carregado, assim foi possível fazer uso dessa variável no próprio processo eletroquímico de forma a estimular a dessorção do contaminante do CAG. Os ensaios foram realizados com base nos estudos de MCQUILLAN (2021). O primeiro passo foi realizar o carregamento do CAG em 24h a partir de uma concentração de 10 mg de CBZ/ g de CAG.

Após isso, para o ensaio de dessorção, preparou-se soluções de água deionizada com pH ajustado para 2,7; 7 e 12 com volume de 1 L. O ajuste de pH ocorreu com soluções de 1M H_2SO_4 e NaOH. Em seguida, adicionou-se o CAG previamente saturado na solução. O sistema foi agitado de forma constante a 100 rpm em um *jar-test* (Marca Nova Ética e modelo 218/LDB-06) e temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$). Em tempos específicos de 0 min, 5 min, 20 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, e 24 h foram realizadas coletas de 2 mL de amostra para o monitoramento do CBZ remanescente que possivelmente foi dessorvido. Essa amostra foi filtrada em filtro qualitativo para evitar possíveis entupimentos dos equipamentos analíticos. O ensaio foi realizado em duplicata para cada intervalo de pH escolhido. Após cada intervalo de tempo de coleta ocorreu a conferência do pH da solução e, se necessário, a sua correção.

4.5 Ensaios de Carregamento

O primeiro passo para realizar os ensaios de carregamento foi determinar o tempo da cinética de equilíbrio entre o CAG e a solução contendo o CBZ. Esses ensaios foram baseados em testes de adsorção em função do tempo, e adaptados dos ensaios realizados por MCQUILLAN (2021).

Para tanto, uma solução contendo 30 mg/L de CBZ a pH 2,7 e CAG padronizado foram utilizados nesses testes. Uma alíquota de 1 L da solução contendo o CBZ e 0,5 g do CAG foram adicionados num Becker, chegando-se em uma relação de

60 mg CBZ/gGAC. Após, foi realizada a agitação constante a 100 rpm em um *jar-test* (Marca Nova Ética e modelo 218/LDB-06) e temperatura ambiente (± 25 °C). O monitoramento da adsorção em função do tempo foi realizado por 24 h. Em tempos específicos de 0; 0,083; 0,25; 0,5; 1; 2; 3, 4, 5, 6, 22, 24 h e 48 h foram realizadas coletas de 2 mL de amostra para o monitoramento do CBZ remanescente. Essa amostra foi filtrada em filtro qualitativo para evitar possíveis entupimentos dos equipamentos analíticos. A equação que foi utilizada para o balanço de massa entre CBZ adsorvido e o CAG é apresentada abaixo:

$$q_{CBZ} = \frac{(C_0 - C_t)}{M} \cdot V \quad \text{Equação 5}$$

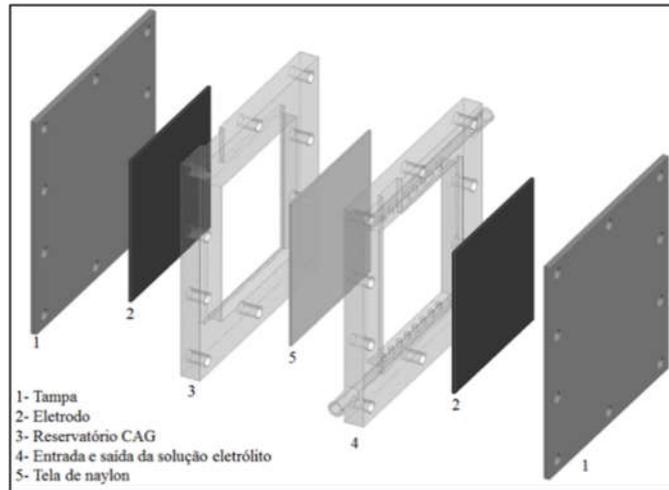
onde, q_{CBZ} é a quantidade de CBZ adsorvido pelo CAG (mg/g); C_0 é a concentração inicial de CBZ (mg/L); C_t é a concentração de CBZ no tempo t (mg/L); V é o volume do adsorvato adicionado (L) e M é a massa do CAG (g).

4.6 Ensaios de Regeneração Eletroquímica do CAG

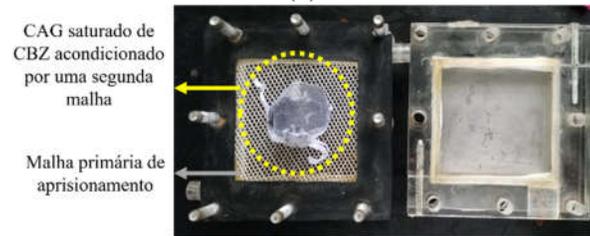
O reator eletroquímico utilizado nesse trabalho foi produzido em acrílico transparente. O cátodo utilizado foi de aço inoxidável AISI 304L e o ânodo foi o diamante dopado com boro suportado em nióbio, com carga de boro de 2500 ppm (Nb/DDB₂₅₀₀) adquirido da empresa Neocoat. Esses eletrodos possuem área superficial geométrica de 100 cm², e estão separados por uma distância entre si de 3,3 cm conforme demonstrado na Figura 6a.

O CAG saturado com CBZ foi acondicionado em saco de tela de nylon e adicionado em compartimento próprio dentro da célula eletroquímica - Figura 6b, ao passo que a solução eletrolítica foi adicionada no sistema por meio do reservatório demonstrado na Figura 6c. Após acionamento da bomba, a solução eletrolítica percorreu pela tubulação e percolou na câmara onde o CAG saturado foi acondicionado com uma malha inerte, voltando novamente ao seu reservatório.

(a)



(b)



(c)

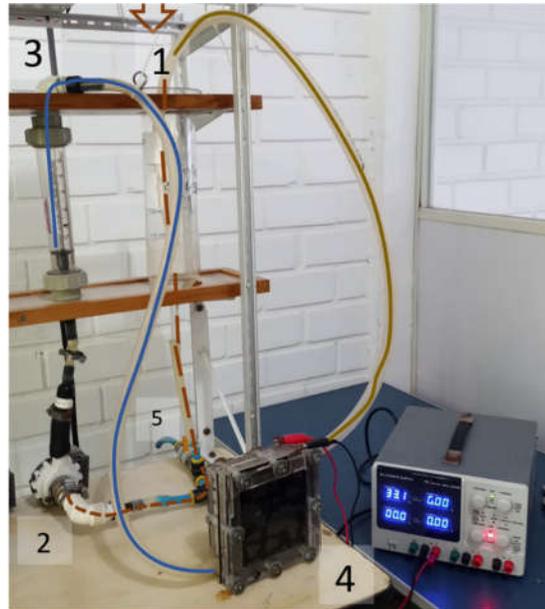


Figura 6 – (a) esquema da montagem do reator eletroquímico. Fonte: Missiagia, F. (2021);

(b) foto da célula eletroquímica aberta com o CAG acondicionado. Fonte: Autor.

(c) Foto do sistema de recirculação para regeneração do CAG. Onde (1) é o reservatório da solução eletrolítica, (2) é a bomba, (3) é o medidor de vazão, (4) é o reator eletroquímico e

(5) é a válvula de descarte. Fonte: Autor

Após ligar a fonte de alimentação, uma densidade de corrente (j) pré-definida foi empregada no sistema. A fonte de corrente/potencial a ser utilizada é da marca Supplier, modelo FCCT 75-15-i32112, ela está localizada próxima à célula eletroquímica na Figura 6c. Nos tempos de 0, 5, 15, 30, 60 e 120 min, uma alíquota de 15 mL foi coletada e filtrada em filtro qualitativo para posterior análise de pH, condutividade e concentração do CBZ.

4.6.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental ocorreu por meio de um experimento fatorial, que se inicia com a definição dos fatores a serem observados. As condições de contorno aplicadas ao processo de regeneração do CAG envolveram 3 variáveis independentes: o tipo de eletrólito (NaCl ou Na₂SO₄), a vazão (Q: 25; 62,5 e 100 L/h) e densidade de corrente aplicada (j : 0,5; 2,75 e 5 mA/cm²). O planejamento experimental fatorial foi do tipo 2^{k-p} com 4 repetições do ponto central, sendo “k” o número de variáveis independentes e “p” a fração de experimento realizados (1/p experimentos). É necessário um mínimo de 4 ensaios a mais do que o número de variáveis independentes para que haja graus de liberdade suficientes para a análise. O planejamento fatorial permite determinar quais são os fatores mais importantes que influenciam na resposta do processo (RODRIGUES; IEMMA, 2014).

Esse planejamento ocorreu com o uso do *software* Minitab 17.1 (MINITAB 17.1, 2022), assim como a análise da superfície resposta, determinando se as variáveis independentes com maior influência significativa nas variáveis respostas e as condições otimizadas de tratamento.

Para o estudo do efeito desses 3 fatores nos dois níveis de variações propostos, foi realizado um planejamento experimental fatorial do tipo 2³⁻², com 4 repetições no ponto central (valor intermediário, isto é, o ponto zero dos níveis). Na Tabela 5 são apresentados os níveis de formação do planejamento experimental.

Tabela 5 – Níveis de formação do planejamento experimental no Minitab 17.1. Fonte: Autor.

| Variável Independente | Níveis | | |
|---------------------------|--------|------|---------------------------------|
| | -1 | 0 | 1 |
| j (mA/cm ²) | 0,5 | 2,75 | 5 |
| Q (L/s) | 25 | 62,5 | 100 |
| Eletrólito | NaCl | - | Na ₂ SO ₄ |

As análises ocorreram em duplicata nos extremos, resultando em 16 ensaios. É importante salientar que a variável eletrólito não possui ponto central por não se tratar de um valor numérico. Os experimentos realizados conforme metodologia são apresentados na Tabela 6. Esses experimentos estão representados de forma ordenada para melhor entendimento, mas os seus experimentos ocorreram de forma randomizada.

Tabela 6 – Resultado do planejamento ambiental proposto pelo Minitab 17.1. Fonte: Autor.

| Experimento | j (mA/cm ²) | Q (L/h) | Eletrólito |
|-------------|---------------------------|-----------|---------------------------------|
| 1 | 0,5 | 25 | NaCl |
| 2 | 0,5 | 25 | NaCl |
| 3 | 0,5 | 100 | Na ₂ SO ₄ |
| 4 | 0,5 | 100 | Na ₂ SO ₄ |
| 5 | 5 | 100 | NaCl |
| 6 | 5 | 100 | NaCl |
| 7 | 5 | 25 | Na ₂ SO ₄ |
| 8 | 5 | 25 | Na ₂ SO ₄ |
| 9 | 2,75 | 62,5 | NaCl |
| 10 | 2,75 | 62,5 | NaCl |
| 11 | 2,75 | 62,5 | NaCl |
| 12 | 2,75 | 62,5 | NaCl |
| 13 | 2,75 | 62,5 | Na ₂ SO ₄ |
| 14 | 2,75 | 62,5 | Na ₂ SO ₄ |
| 15 | 2,75 | 62,5 | Na ₂ SO ₄ |
| 16 | 2,75 | 62,5 | Na ₂ SO ₄ |

Esse planejamento experimental também se deu com o objetivo de usar a estatística como ferramenta para diminuir a quantidade de experimentos a serem realizados tornando o estudo mais prático e menos oneroso. Esses experimentos ocorreram no compartimento catódico da célula eletroquímica, pois de modo geral a bibliografia aponta que nessa configuração há melhores regenerações comparando com

as regenerações no compartimento anódico (BERENGUER et al., 2010; FERRÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2021; NARBAITZ; CEN, 1994).

4.7 Análises

O pH foi determinado por método potenciométrico usando um medidor multiparâmetros WA-2015 da Lutron, previamente calibrado com soluções tampões de pH 4, 7 e 10 providos pelo fabricante do equipamento.

A condutividade foi determinada por método potenciométrico usando um medidor multiparâmetros WA-2015 da Lutron, previamente calibrado com soluções padrão de condutividade de 1,413 mS, 80 mS e 12,88 mS providos pelo fabricante do equipamento.

As análises de *high pressure liquid chromatography* (HPLC) foram realizadas em equipamento modelo LC20A da Shimadzu, equipado com um detector de matriz de diodos (DAD, SPD-20AV) e amostrador automático (SIL-20A), operado em modo isocrático e injetando um volume de amostra de 20 μ L. A fase estacionária foi uma coluna C18 (Shim-pack XR-ODS, 3,0 mm ID \times 50 mm, Shimadzu), e a fase móvel foi 30% de acetonitrila e 70% de tampão fosfato, a uma vazão de 1 mL/min. O DAD foi ajustado em $\lambda = 281$ nm e o tempo de retenção do CBZ foi de 4,1 min.

Também foi realizada a análise da mineralização, comparando os valores de carbono orgânico da solução eletrolítica no tempo zero e o carbono orgânico no final do período de 2 horas de tratamento. A análise foi realizada pelo método do carbono orgânico não-purgável (NPOC, *non-purgeable organic carbon*) em um analisador Shimadzu modelo TOC-LCPH equipado com um amostrador automático. As análises foram realizadas por oxidação térmica catalítica a 680 °C com fornecimento contínuo de fluxo de oxigênio, conforme especificações da Shimadzu.

4.8 Avaliação da Regeneração do CAG

Após o ensaio de regeneração, o CAG foi removido do seu reservatório e lavado com água deionizada. Depois, o CAG foi submetido novamente ao teste de carregamento, conforme descrito no tópico 4.4 Ensaio de Carregamento.

Assim foi possível determinar quanto CBZ foi adsorvido novamente pelo CAG regenerado e determinar quanto foi a recuperação do CAG naquelas condições operacionais. Para saber quanto do CBZ foi adsorvido pelo carvão regenerado foi utilizada a Equação 5, página 46. Já para o cálculo da regeneração (Re , %) foi utilizada a Equação 6.

$$RE (\%) = \frac{(q_{CBZ_i} - q_{CBZ_r})}{q_{CBZ_i}} \cdot 100 \quad \text{Equação 6}$$

onde q_{CBZ_i} é a quantidade de CBZ adsorvido pelo CAG (mg/g) no ensaio de saturação inicial, e q_{CBZ_r} a quantidade de CBZ adsorvido pelo CAG (mg/g) regenerado.

4.9 Estimativas de Consumo Energético

Um dos objetivos do trabalho é avaliar o consumo energético (CE, Wh/gCAG) para regeneração do CAG, para isso, as estimativas do CE foram realizadas com base na Equação 7.

$$CE = \frac{E \cdot I \cdot t}{q} \quad \text{Equação 7}$$

onde E é o potencial fornecida à célula em volts (V), I é a corrente em Amperes (A), t é o tempo de tratamento em horas (h) e q é a massa de CAG em gramas (g).

O valor de CE foi relacionado com os resultados de regeneração da Equação 6, resultando em uma resposta de CE/RE.

4.10 Configuração Otimizada do Planejamento Experimental

As variáveis respostas do planejamento experimental foram a regeneração Re (%) (4.8 Avaliação da Regeneração do CAG) e a relação entre CE por massa de CAG e por regeneração alcançada (4.9 Consumo Energético) (Wh/g%). Os resultados foram avaliados no *software* Minitab 17.1 gerando uma superfície resposta, a qual é possível otimizar o resultado para valores ótimos. Esses valores ótimos encontrados foram

utilizados na avaliação da regeneração anódica e catódica, bem como, nas regenerações consecutivas.

4.11 Comparação entre Regeneração Catódica e Anódica

Com base no resultado otimizado da regeneração do CAG no compartimento catódico, ensaios utilizando a condição otimizada foram realizados com o CAG no compartimento anódico. Isso se fez ao trocar os eletrodos de lugar, mantendo-se a entrada e saída da circulação do lado contrário ao acondicionamento do CAG para que não houvesse interferências na dinâmica da turbulência dentro da célula.

4.12 Análises de Regenerações Consecutivas

Ensaio de regenerações consecutivas da mesma amostra de CAG foram realizados com base nos resultados dos itens 4.10 e 4.11 com o objetivo de se usar as condições experimentais que tiverem a menor relação entre consumo energético por porcentagem de regeneração alcançada (CR/RE). Os ensaios consecutivos foram realizados até ocorrer uma estabilização da regeneração. O valor final de mg de CBZ adsorvido por grama de CAG em cada regeneração consecutiva foi relacionado com o valor de mg de CBZ adsorvido na primeira saturação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise das formas iônicas do CBZ e sua relação com o pH_{pcz} do adsorvente

O CBZ, quando solubilizado, apresenta diferentes formas iônicas intramoleculares dependendo do pH da solução. Conhecer essas formas é importante para a definição do tipo de interação que o CBZ terá com o composto adsorvente. As variações iônicas também podem ser chamadas de microespécie, as quais estão apresentadas na Figura 7.

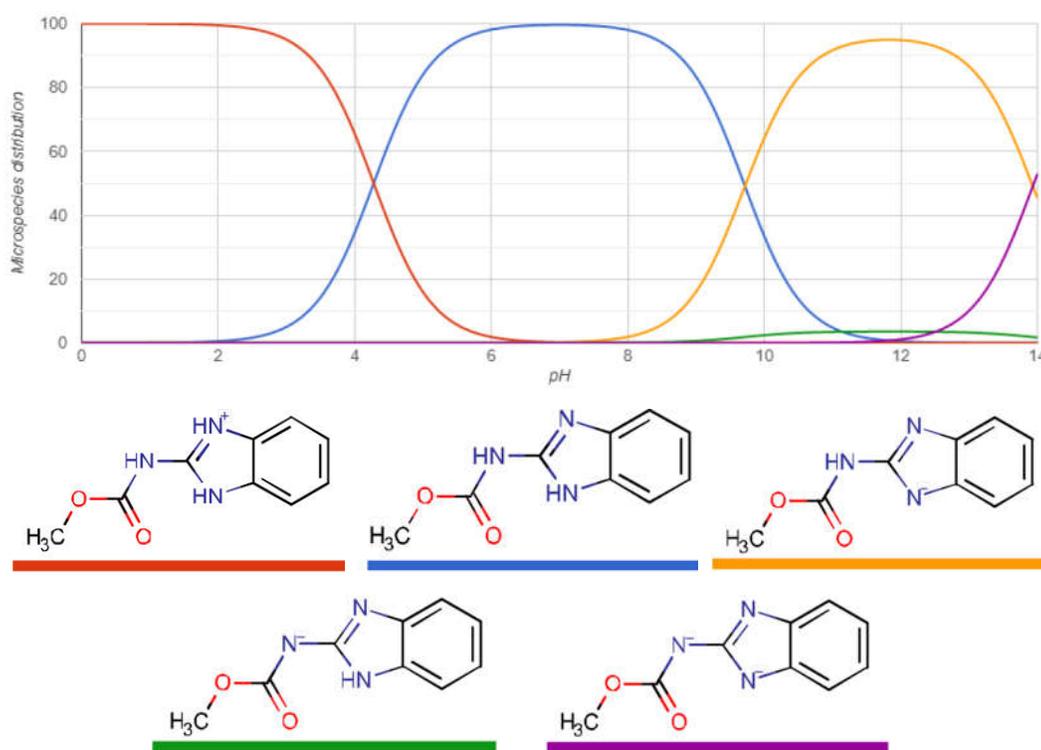


Figura 7 – Formas iônicas moleculares do CBZ em função do pH.

Fonte: CHEMICALIZE (2019)

O CBZ apresenta 5 formas de cargas intramoleculares de acordo com a mudança do pH, sendo 3 delas, predominantes. Na faixa de pH até antes de 4, a molécula apresenta um caráter catiônico, concentrado em um dos átomos de nitrogênio da estrutura aromática; a predominância dessa microespécie começa a decrescer até o pH 4,5. A partir desse ponto, a microespécie neutra predomina, até pH próximo a 8, ponto na qual também começa a diminuir.

Próximo do pH 10 a forma do CBZ dominante possui uma carga aniônica em um dos átomos de nitrogênio da estrutura aromática; essa forma atinge seu ápice no pH 12, no entanto, não atinge uma distribuição homogênea como as formas anteriormente descritas. Isso ocorre, pois próximo do pH 9 é presente a forma com carga aniônica no nitrogênio que liga a parte aromática com a estrutura característica de éster (CH₃-COO) do CBZ. Essa estrutura possui uma distribuição pouco relevante, menos de 5% em seu ponto de maior concentração, pH 12. A partir desse pH, surge a última forma, com carga duplamente aniônica localizada (1) no nitrogênio que liga a parte aromática com a estrutura característica de éster (CH₃-COO), e outra (2) em um dos átomos de nitrogênio da estrutura aromática; a microespécie se torna predominante a partir do pH 14.

Tendo em vista que a solução de carregamento foi preparada em pH menores que 4, a molécula do CBZ possuirá caráter catiônico, sendo atraída ou repulsada pelo adsorvente, caso este apresente cargas superficiais negativas ou positivas, respectivamente. Para compreender melhor o fenômeno de cargas superficiais do adsorvente, ensaios para estimar pH_{pcz} foram realizados, resultando em um pH de 8,6 conforme Figura 8. Abaixo do pH_{pcz} de 8,6 o CAG apresenta uma superfície de carga positiva e favorece a adsorção de espécies aniônicas. Acima do pH_{pcz} de 8,6 é favorecida a adsorção de espécies catiônicas e a carga superficial do CAG é negativa (MISHRA, ROCKIADOSS; RAMAPRABHU, 2010).

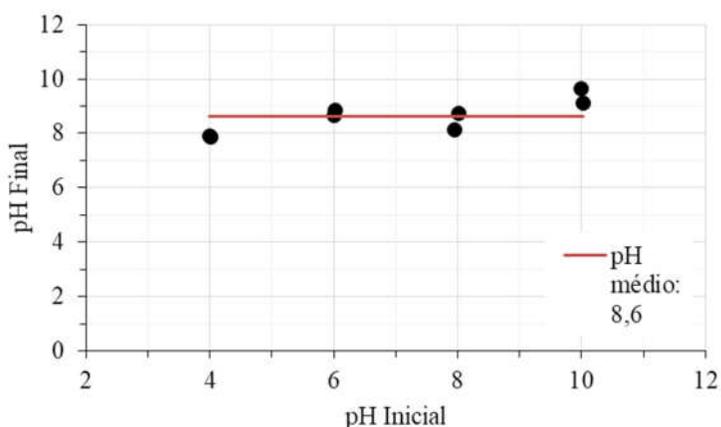


Figura 8 – Determinação do pH_{PCZ} do CAG em função do pH inicial. Fonte: Autor.

Com base nos resultados apresentados na Figura 7 e na Figura 8, e tendo em vista que a solução de CBZ é preparada em pH menor que 4, percebe-se que ocorrerá repulsão eletrostática entre o adsorvente e o adsorvato, pois as cargas superficiais serão majoritariamente positivas. Este resultado, sugere que caso haja adsorção do CBZ no adsorvente, o mecanismo de preenchimento de poros será preponderante (PENDLETON; ZETTLEMOYER, 1984).

5.2 Ensaios de carregamento

Os ensaios de adsorção são importantes para definir o tempo de carregamento e a relação mássica de contaminante por massa de CAG (geralmente expressa em mg contaminante/g CAG), que será utilizada nos ensaios de regeneração.

Para que seja possível observar a cinética de adsorção no CAG, sem que o contaminante se esgote e o CAG ainda tenha potencial de adsorção, é necessário a utilização de uma relação superconcentrada de CBZ em relação ao CAG. Nesse caso, foi utilizada uma relação de 60 mg CBZ/g CAG, ou seja, essa é a quantidade máxima teórica que o CBZ poderia ser adsorvido no CAG caso tivesse tal capacidade.

Observa-se na Figura 11, que, nessas condições, o CAG conseguiu reduzir a concentração de CBZ na solução em 39,6% após 24 h de contato. Já em 48 h de contato, a remoção do CBZ foi de 46,6%. A partir do gráfico, portanto, é possível inferir que o carregamento do CAG começa a se linearizar no intervalo de tempo de 24 h a 48 h. A diminuição da concentração do CBZ residual na solução é mais expressa nas primeiras 24 h ao se comparar o intervalo de 24 h até 48 h, o que pode ser explicada pela similaridade a isoterma do tipo L, que são caracterizadas pelo formato da curva conforme proposto por GILES; SMITH; HUITSON, (1974). De acordo com os autores, as isotermas do tipo L também podem ser chamadas de isoterma normal ou de Langmuir. Nessa classificação, a adsorção aumenta gradualmente até a formação de um patamar, ou seja, quanto mais sítios do CAG são preenchidos, maior é a dificuldade de se preencher os sítios vagos por outras moléculas do CBZ, o que significa que as moléculas do soluto não são orientadas verticalmente (GILES; SMITH; HUITSON, 1974).

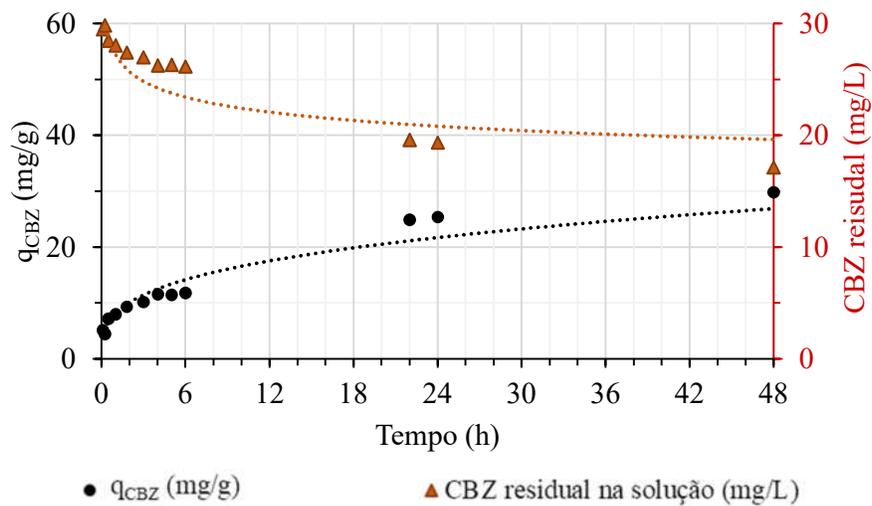


Figura 9 – Cinética de adsorção do CBZ no CAG. Fonte: Autor.

De acordo com RUTHVEN (1984), a adsorção pode ocorrer por dois mecanismos de interações a nível molecular, ou seja, pelas interações físicas (fracas) ou químicas (fortes), podendo os dois mecanismos coexistir simultaneamente com os mesmos adsorventes e adsorvatos (COONEY, 1998). As adsorções físicas são as interações Van der Waals, interações $\pi - \pi$, dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas. Nesses casos, não existe compartilhamento e transferência de elétrons, assim é necessária uma menor energia para separá-los. Já as adsorções químicas são as que envolvem ligações covalentes entre o adsorvato e o adsorvente com elevadas energias de ativação. Por causa do compartilhamento de elétrons nesse tipo de ligação, a energia para a sua separação é mais alta, assim é possível que essa adsorção não seja reversível (RUTHVEN, 1984).

REZENTE PEREIRA *et al.* (2021), descreveram que o CBZ pode apresentar um momento dipolar, gerando a formação de ligações de hidrogênio com grupos mais polares presentes na superfície do CA do estudo, como fenóis, amina e amida (GIRY; AYELE; GAUTHIER, 2001). Os autores citam ainda a alta capacidade do CA utilizado em estabelecer interações de Van der Waals com o CBZ e relacionam esse fato à presença de anel aromático do CBZ, podendo fazer ligações de natureza hidrofóbica com grupos apolares do CA aplicado.

Somados aos resultados de REZENDE PEREIRA et al., (2021), ALMEIDA et al. (2023) realizaram estimativas dos valores de energia livre de Gibbs para a interação entre CBZ e CAG similar ao usado nesse estudo, resultando em valores na faixa de -8,03 e -10,20, sugerindo que a adsorção fora predominantemente governada pelo processo físico. Este é um processo que ocorre mais rapidamente que a quimiossorção, podendo ser caracterizada pela formação de curva do tipo L (GILES; SMITH; HUITSON, 1974), sugerindo um mecanismo físico de adsorção.

Com esse resultado de adsorção, foi adotado um tempo de 24 h para o carregamento, correspondendo ao valor de aproximadamente 25 mg CBZ/g CAG; pois é nesse intervalo que ocorre a maior adsorção de CBZ pelo CAG.

5.3 Ensaios de dessorção pelo pH

A dessorção é uma etapa importante para a regeneração, e a mudança no pH pode ocasionar o aumento da solubilidade do contaminante e repulsões eletrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente (BERENGUER et al., 2010). Além disso, a presença de íons do eletrólito afeta o equilíbrio e/ou reagem com o adsorvato para transformá-lo em um composto que é mais facilmente dessorvido (ZHANG, 2002; ZHANG; YE; ZHONG, 2002). Em havendo esse mecanismo de dessorção, não seria necessária a utilização do processo eletroquímico para realizar a regeneração do CAG. É importante salientar ainda que nesse processo o contaminante ainda precisaria ser degradado, pois ele não sofre oxidação apenas pela mudança do pH (BERENGUER et al., 2010).

Para elucidar o efeito do pH, ensaios de dessorção foram realizados por 24 h em diferentes pHs com o CAG carregado com CBZ, conforme descrito anteriormente. Os pHs, foram escolhidos com base na predominância de cargas demonstradas na Figura 7, sendo eles de 2,7 (CBZ¹⁺ e CAG⁺), 7 (CBZ⁰ e CAG⁺) e 12 (CBZ⁻¹ e CAG⁻).

Os resultados são apresentados na Figura 10. Observa-se que não houve aumento da concentração de CBZ na solução ao longo do tempo, indicando que o pH, nestes casos, não influenciou no processo de dessorção do CBZ. Portanto, o mecanismo de regeneração do CAG não será baseado em um equilíbrio adsorção-dessorção influenciado pelas propriedades ácido-base tanto do adsorvato quanto do adsorvente, justificando o emprego do processo eletroquímico.

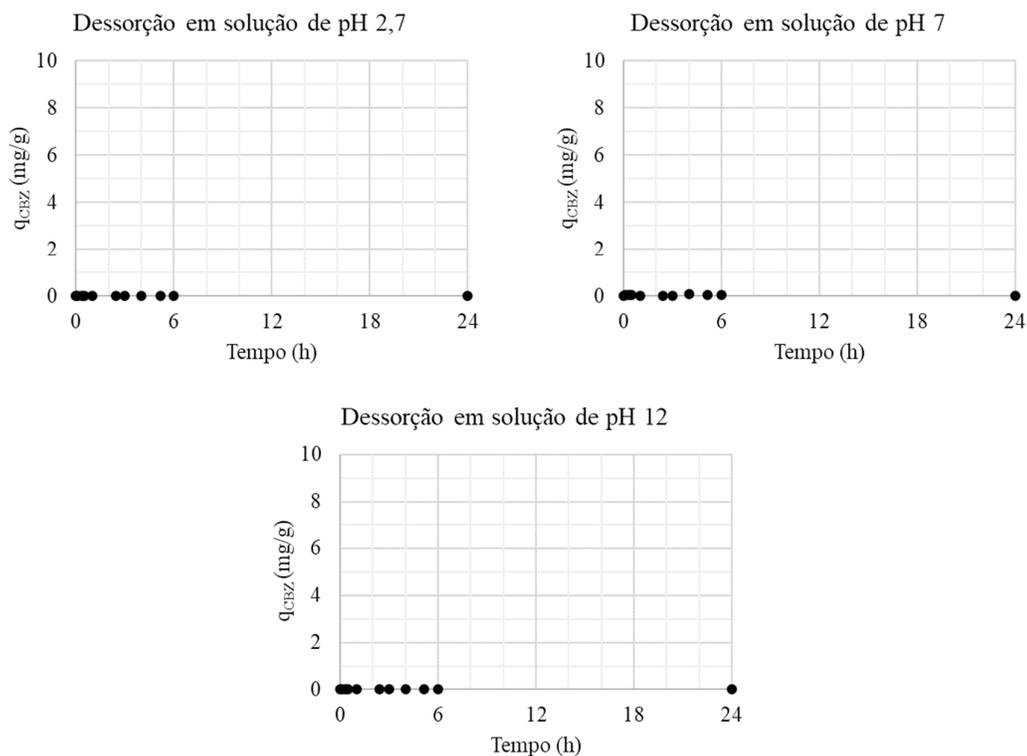


Figura 10 – Ensaio de dessorção do CBZ adsorvido em CAG em função das mudanças de pH do meio aquoso. Fonte: Autor.

5.4 Avaliação da regeneração eletroquímica

Tendo em vista que o processo de dessorção com conseqüente recuperação do poder de adsorção do CAG não ocorreu por mudanças no pH, foi necessário a utilização do processo eletroquímico. Antes de se realizar a regeneração eletroquímica do CAG, este passou pela etapa de carregamento, os quais tiveram uma média de carregamento de 21,79 mg de CBZ/g CAG em 24 h. Após isso, essas amostras de CAG foram para a regeneração eletroquímica catódica com diferentes configurações propostas pela análise fatorial apresentada em 4.6.1 Planejamento experimental. As regenerações e os consumos energéticos observados são representados, assim como suas médias na Figura 11.

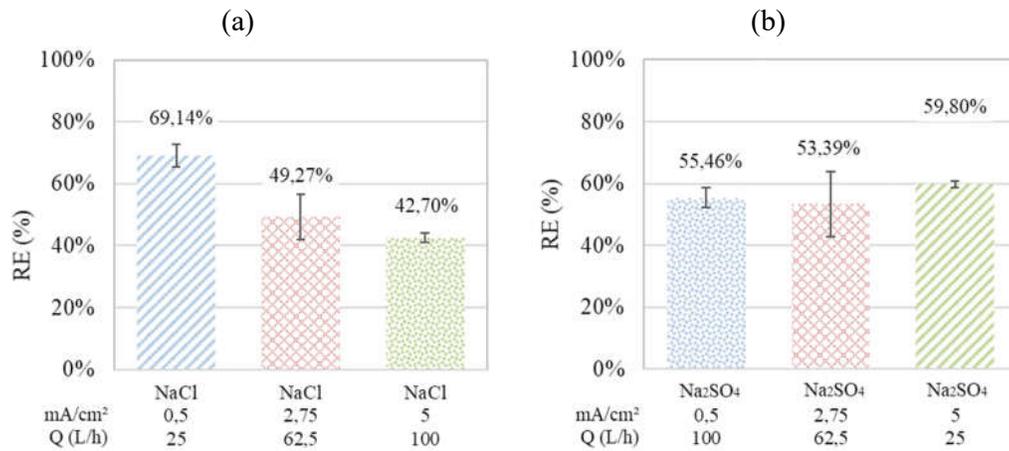


Figura 11 – Médias das regenerações eletroquímica do CAG no compartimento catódico. (a) eletrólito suporte contendo 5,85 g de NaCl e (b) eletrólito suporte contendo 4,73 g de Na₂SO₄. Fonte: Autor.

Na Figura 11a é possível perceber que, para o NaCl, a menor j (0,5 mA/cm²) e menor valor de Q (25 L/h) acarretaram a melhor regeneração alcançada (69,16%). Por outro lado, a maior j empregada (5 mA/cm²) e maior valor de Q (100 L/h) para esse eletrólito representou a menor regeneração alcançada (42,70%). Já na Figura 11b, com eletrólito composto por Na₂SO₄, se observa respostas semelhantes.

Para avaliar adequadamente a influência do tipo de eletrólito, é possível observar os pontos centrais do planejamento experimental estatístico, isto é, Q de 62,5 L/h e j de 2,75 mA/cm². Percebe-se nas figuras Figura 11^a e Figura 11b que os resultados que contêm NaCl e Na₂SO₄ apresentaram regeneração próximas, 49,27% e 53,39%, respectivamente. Portanto, para uma melhor avaliação dos parâmetros é necessário interpretar os resultados por meio de gráficos de efeitos principais das variáveis, Figura 12.

Ao analisar os gráficos da Figura 12, percebe-se que j e Q apresentam grande influência no processo de regeneração eletroquímica do CAG, ao passo que o eletrólito tem menor influência, fato esse que pode ser visto pela inclinação das retas obtidas. A reta decrescente indica que o primeiro valor da variável representa uma melhor resposta, e, nesse caso, a menor j (0,5 mA/cm²) representou maior influência na regeneração. Além disso, o seu ponto central, (2,75 mA/cm²) não representou diferença na regeneração comparando com a j 5 mA/cm².

Outros estudos apresentaram melhores porcentagens de regeneração com a menor corrente testada. YOU et al. (2013) descrevem que ao regenerar CAG saturado com ácido etilenodiamino tetra-acético, a uma j de 6 mA/cm^2 , obtiveram melhores regenerações do que quando aplicados j de 14 mA/cm^2 e 20 mA/cm^2 com ânodo de grafite. Os autores atribuíram isso à REO ocorrida no ânodo nas correntes mais altas.

Em j mais baixas, BERENGUER et al., (2010) concluíram que ocorreu menos formação de bloqueadores de superfície do CAG provenientes da degradação do contaminante. De acordo com os autores, esses produtos eletrogerados durante o processo, geralmente são oligômeros, produtos poliméricos e quinona. Nesse trabalho, em j crescentes a RE aumentou até um certo ponto e depois diminuiu (BERENGUER et al., 2010).

Já para Q , o seu menor valor (25 L/h) também representou a melhor resposta na regeneração. Observa-se ainda que para a Q , um decréscimo da influência ocorre até o valor de maior Q (100 L/h).

Contrário ao observado nesse trabalho, ZHOU, M.; LEI (2006) citam que o aumento da vazão aumentou a RE do processo, no entanto, com um limite do aumento. Ou seja, após um determinado valor a RE diminuiu. Os autores justificaram o fato pelos agentes oxidantes não reagirem diretamente com os orgânicos adsorvidos nos poros, e sim degradarem os orgânicos que foram recém dessorvidos. O transporte do contaminante para a parte externa dos poros é aumentado pelo incremento de vazão, que garante um maior contato dos agentes oxidantes com o contaminante.

Ao trabalhar com maiores vazões, o transporte de massa é aumentado e influencia muito as reações de oxidação governadas pelos HO^\bullet que estão na superfície no anodo. Por outro lado, menores vazões geram maior tempo de residência dentro do reator, podendo influenciar no processo de dessorção do CBZ, além disso, se sugere que o mecanismo de oxidação do CBZ dessorvido seja prevalentemente por oxidantes provenientes do eletrólito suporte, não sendo limitados pelo transporte de massa (DA SILVA et al., 2019).

No caso do eletrólito, o Na_2SO_4 demonstrou melhores resultados e maior influência na RE quando comparado ao NaCl . Fato esse que pode ser explicado pelos

maiores potenciais redox dos oxidantes $S_2O_8^{2-}$ e $SO_4^{\bullet-}$ quando comparados com os gerados na presença de NaCl, como o Cl_2 , HOCl e OCl^- (DA SILVA *et al.*, 2018).

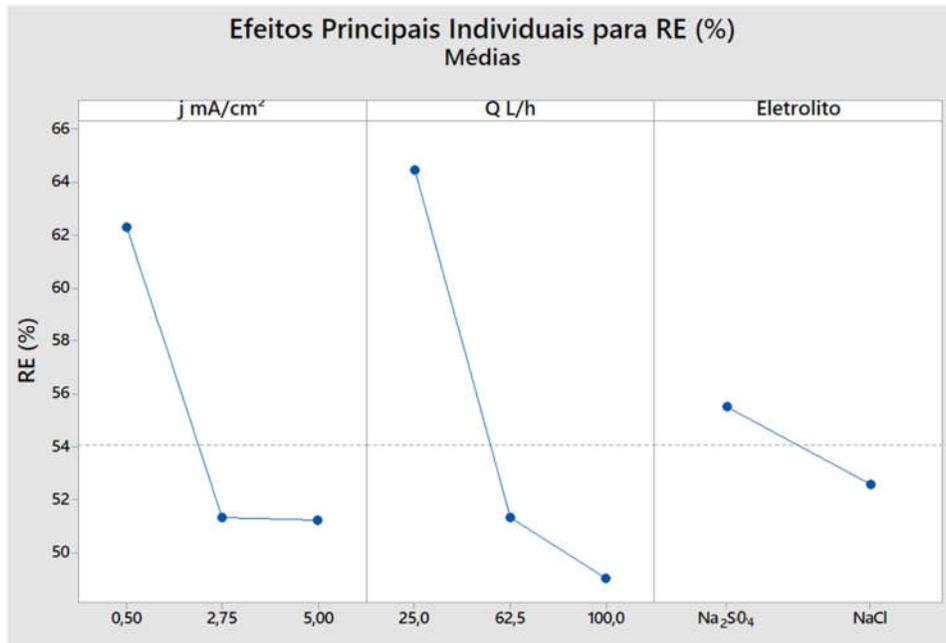


Figura 12 – Efeitos principais das variáveis densidade de corrente (j), vazão (Q) e tipo de eletrólito no processo de regeneração eletroquímica do CAG em função da RE (%) catódica.

Fonte: Autor.

5.4.1 Avaliação do consumo energético resultante da regeneração eletroquímica

Para aplicações industriais é necessário também se atentar ao consumo energético que o processo requer. O consumo energético foi calculado por meio da Equação 7, página 51. Esse valor ainda foi relacionado com a regeneração alcançada por meio da Equação 6, página 51, e os resultados são apresentados na Figura 13.

Assim é possível inferir qual configuração de experimento conduziu a um menor consumo energético por regeneração alcançada. O objetivo aqui é chegar a um menor valor possível, representando o consumo energético para cada porcentagem de regeneração alcançada.

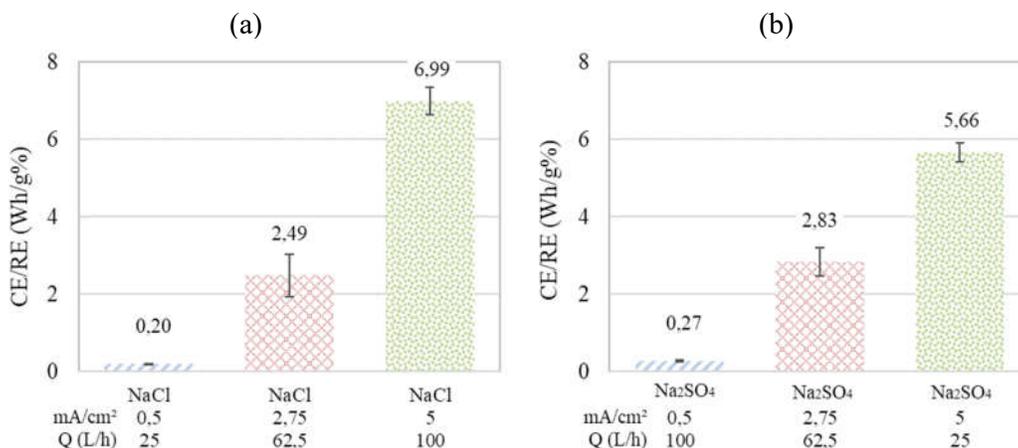


Figura 13 – Médias das estimativas de consumo energético em relação às regenerações obtidas na regeneração eletroquímica do CAG no compartimento catódico. (a) eletrólito suporte contendo 5,85 g de NaCl e (b) eletrólito suporte contendo 4,73 g de Na₂SO₄.

Fonte: Autor.

Ao se analisar os resultados, observa-se que para todos os experimentos, ao aumentar os valores de j também há um aumento no consumo energético, o que pode ser explicado pelo fato de que para alcançar maiores j , também será necessário potenciais maiores, elevando os valores energéticos do sistema.

Com o uso do eletrólito NaCl, e aumentando j de 0,5 para 2,75 e 5 mA/cm², obtêm-se um incremento de consumo de 12,4 e 2,8 vezes, respectivamente. Portanto, nesses casos, além de apresentar uma RE menor, também apresenta uma relação CE/RE-menos vantajosa.

Quanto aos ensaios com Na₂SO₄, ao aumentar j de 0,5 para 2,75 mA/cm² houve um incremento de mais de 10 vezes no consumo energético, ao passo que, analisando a Figura 11, a RE foi próxima para essas duas densidades de corrente. Ao comparar pontos extremos com o uso de Na₂SO₄, percebe-se que ocorreu um acréscimo de RE de 4,34%, ao passo que ocorreu um aumento de quase 9 vezes na relação CE/RE, portanto, não foi vantajoso o aumento da j .

O consumo energético nas condições do ponto central para o NaCl e Na₂SO₄ foi de 2,49 e 2,83 CE/RE, respectivamente. Isso significa um contraponto dos resultados ao avaliar apenas RE, na qual o uso de Na₂SO₄ apresentou melhores resultados. Ao se tratar

de aplicação industrial, a análise estatística poderá nos fornecer melhores dados para tomada de decisão.

Nos gráficos de efeitos principais para a relação CE/RE (Figura 14), destaca-se que todos os valores representados acima da linha tracejada em 3 CE/RE apresentam resultados acima da média.

Como esperado, ao aumentar os valores de j também há aumento no consumo energético devido ao aumento da potência empregada no sistema. No entanto, para Q , a melhor resposta individual foi obtida no valor do ponto central de 62,5 L/h. Comparando-se com a Figura 12 de efeitos principais para a RE, é possível perceber que o parâmetro Q não apresenta influência expressiva quando se trata de consumo energético. Esse fato pode ser atrelado à não inclusão da relação aumento da Q e aumento da potência da bomba para suprir essa necessidade.

Já para o eletrólito suporte, quase não houve diferença para a CE/RE, diferente também dos resultados encontrados na Figura 12 para RE, onde havia grande inclinação da reta que liga os pontos NaCl e Na₂SO₄.

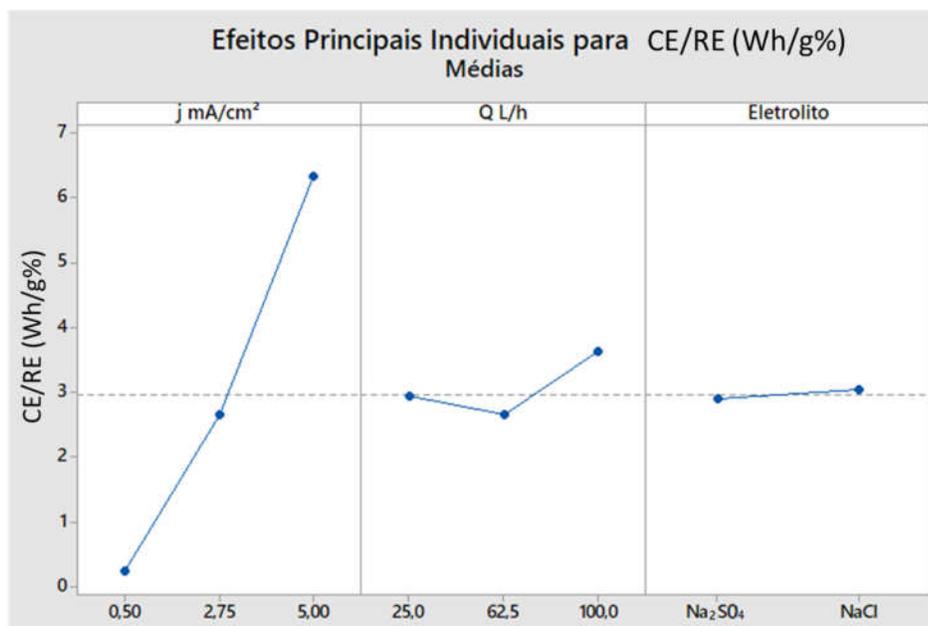


Figura 14 – Efeitos principais das variáveis densidade de corrente (j), vazão (Q) e eletrólito suporte no processo de regeneração eletroquímica do CAG em função da CE/RE catódica.

Fonte: Autor.

5.4.2 Otimização do processo de regeneração eletroquímica

O *software* Minitab 17 utilizado para o planejamento experimental e análises estatísticas também pode ser utilizado para realizar a otimização do sistema, com base nas entradas dos resultados experimentais.

A Figura 15 é uma representação gráfica do modelo estatístico elaborado pelo *software* Minitab 17 em que é representada a influência das variáveis j , Q e tipo de eletrólito para alcançar a máxima regeneração do CAG. De acordo com o observado na figura, a regeneração máxima que pode ser encontrada dentro desse intervalo de variáveis ($0,5 \text{ mA/cm}^2 < j < 5 \text{ mA/cm}^2$; $25 \text{ L/h} < Q < 100 \text{ L/h}$) e entre os dois eletrólitos (NaCl e Na_2SO_4) é de aproximadamente 73%.

Para alcançar tal RE, o *software* sugere, com base nos dados de entrada, que j deverá ser de $0,5 \text{ mA/cm}^2$, Q de 25 L/h e como eletrólito o emprego do Na_2SO_4 , resultados esses que são corroborados pelos apresentados na Figura 11 e Figura 12, pág. 59 e 61.

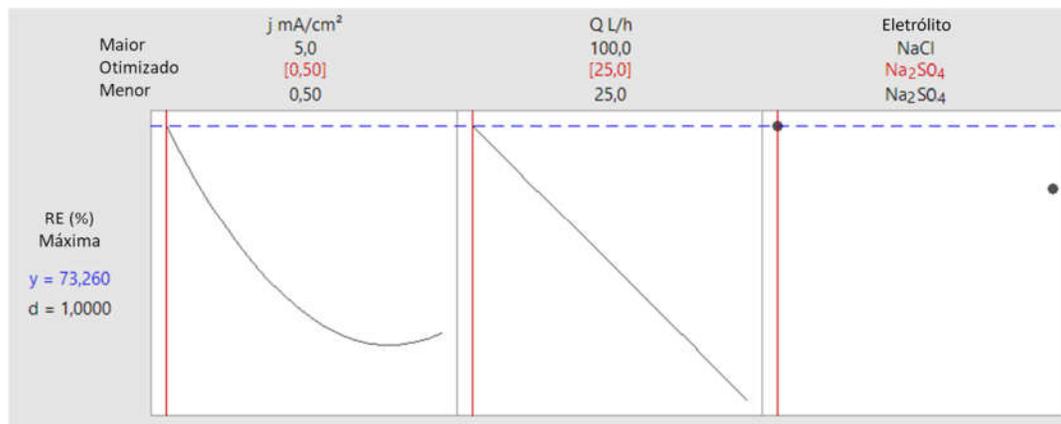


Figura 15 – Resultado otimizado das variáveis j , Q e eletrólito para a melhor RE catódica.

Fonte: Autor.

De modo semelhante, a Figura 16 é uma representação gráfica do modelo estatístico para a otimização do sistema, levando em consideração a relação CE/RE elaborado pelo *software* Minitab. Nesse caso, em específico, o melhor resultado será aquele que apresentar o menor consumo energético por porcentagem de regeneração.

Nesse estudo, a configuração com melhor relação CE/RE, conforme os dados de entrada, será de $j = 0,5 \text{ mA/cm}^2$, $Q = 100 \text{ L/h}$ e o eletrólito NaCl . Configuração essa diferente da apresentada na Figura 15, que tem como mudança a Q e o tipo de eletrólito.

Na Q de 62,5 L/h, de menor CE/RE, o efeito principal deste parâmetro para a relação CE/RE (Figura 14) não equivaleu ao da melhor configuração (100 L/h). Assim como o eletrólito: o seu efeito principal apresenta o Na_2SO_4 como menor valor para a relação, valor diferente da melhor configuração apresentada (NaCl). Essas diferenças podem indicar que avaliar as variáveis de formas individuais não é apropriada, e que as suas correlações podem implicar em mudanças no resultado.

Essa configuração da melhor relação CE/RE vai ser utilizada na próxima etapa do trabalho na comparação entre regeneração anódica e regeneração catódica, e, posteriormente, nas regenerações consecutivas, pois se trata da configuração que implica menor consumo energético por porcentagem de RE alcançada.

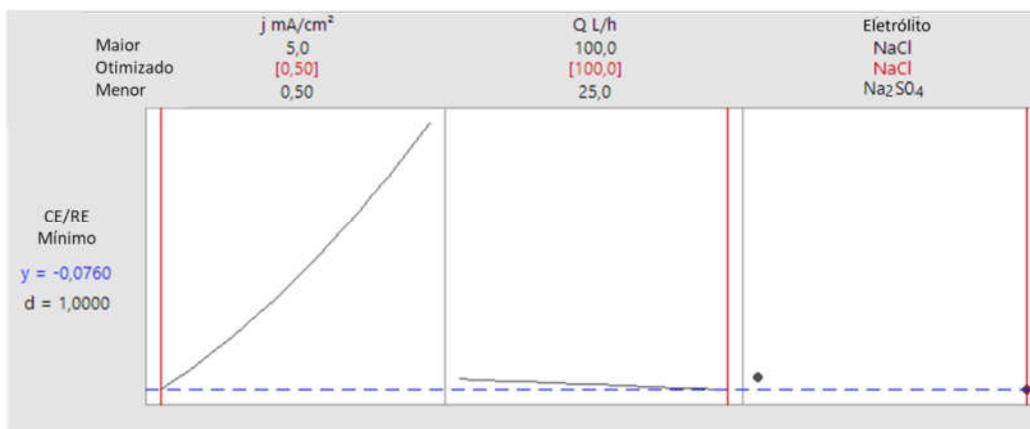


Figura 16 – Resultado otimizado das variáveis j , Q e eletrólito para a o menor valor da relação CE/RE em processo eletroquímico catódico. Fonte: Autor.

5.4.3 Ensaio de regeneração eletroquímica da configuração otimizada para obtenção dos mínimos valores de CE/RE

A regeneração eletroquímica da configuração da resposta otimizada com $j = 0,5$ mA/cm², $Q = 100$ L/s, NaCl como eletrólito de suporte e com o CAG na câmara catódica, está representada na Figura 17. Para fins de comparação, foi adicionado na Figura 17 o resultado de um ensaio mudando apenas o eletrólito suporte para Na_2SO_4 .

Observa-se que ao usar Na_2SO_4 com mesma força iônica que o NaCl se obteve valores da relação CE/RE de 0,27 e 0,23, respectivamente. Essa diferença pode representar um aumento de ~17% no consumo de energia, que em grandes escalas pode

aumentar o custo do processo. Assim, a configuração otimizada encontrada neste trabalho foi utilizada para os testes de regeneração na câmara anódica e nos ensaios consecutivos de regeneração.

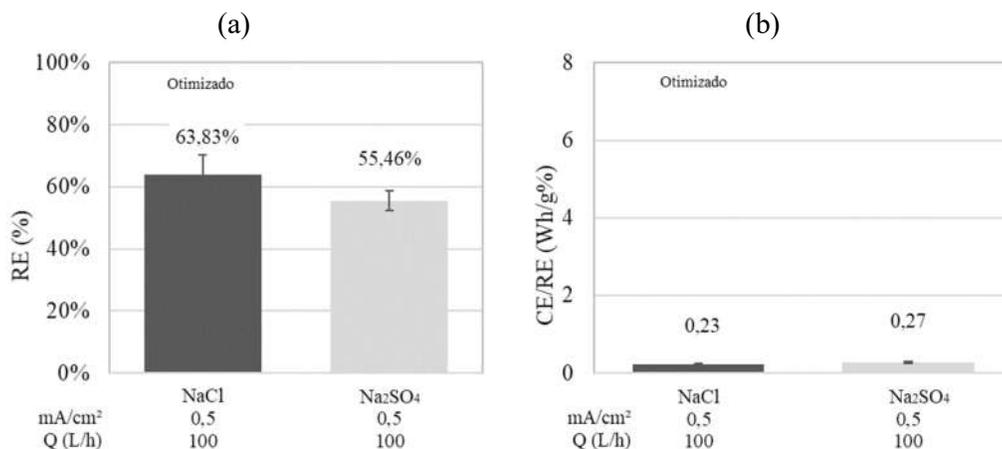


Figura 17 – Resultado para a RE(%) e relação CE/RE do processo eletroquímico otimizado com o CAG no compartimento catódico. Fonte: Autor.

5.4.4 Ensaios de regeneração na câmara anódica usando a configuração otimizada

Todos os ensaios de regeneração realizados até esta etapa do trabalho foram realizados com o CAG no compartimento catódico. Agora, para fins de comparação, foi realizada a troca de lado dos eletrodos para manter a dinâmica de Q e turbulência dentro do sistema, realizando assim a regeneração com o CAG na câmara anódica.

Os resultados apresentados na Figura 18 demonstram que a regeneração do CAG na câmara anódica foi menor do que a regeneração na câmara catódica, uma diferença de 20,31%. Além disso, ao utilizar o CAG na câmara anódica houve um aumento de 52% no consumo energético. Os resultados obtidos neste tópico estão em consonância com a literatura consultada (BERENQUER et al., 2010; FERRÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2021; NARBAITZ; CEN, 1994).

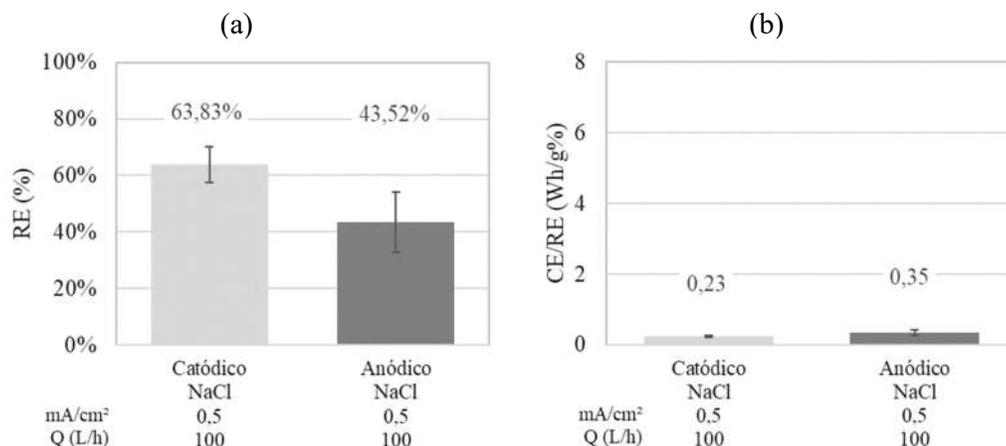


Figura 18 – Comparação da regeneração, em %, do CAG na câmara catódica ou anódica em conjunto das respectivas relações CE/RE. Fonte: Autor.

NARBAITZ; CEN (1994) encontrou regenerações no compartimento catódico de 5% a 10% maiores do que no anódico. No entanto, a configuração anódica foi mais eficaz na destruição do fenol na solução recirculante. O autor atribuiu o resultado à maior dessorção do fenol, a qual ocorre próximas ao cátodo devido à geração de íons OH⁻, que aumentam o pH local.

FERRÁNDEZ-GÓMEZ et al. (2021), também lograram maiores regenerações ao colocar o CAG no compartimento catódico. Os autores propuseram que, ao ser submetido a um potencial negativo, o contaminante e o CAG sofrem interações repulsivas, facilitando a dessorção.

De mesmo modo, BERENGUER *et al.* (2010) encontraram maiores valores de RE do CAG no compartimento catódico, atribuindo o achado à maior solubilização do fenol próximo ao cátodo e ao potencial negativo atuar por interações repulsivas entre o contaminante e o CAG (BERENGUER et al., 2010).

Portanto, os melhores resultados alcançados com o CAG na câmara catódica, podem estar relacionados com o mecanismo de repulsão elétrica causada pelo potencial negativo catódico, já que o mecanismo de regeneração em função da geração de OH⁻ no meio circunvizinho ao cátodo pode ser menos importante, conforme demonstrado na Figura 10.

Além disso, após dessorvido, o CBZ pode ser atacado pelas espécies oxidantes geradas pelo eletrólito ($\text{Cl}_{(g)}$, Cl_2 dissolvido, ClO_2^- , ClO_2 , ClO_3^- e ClO_4) ou pelos HO^\bullet (BRITO, C. do N. et al., 2015).

Por outro lado, a menor regeneração no lado anódico pode estar relacionada à falta de repulsão elétrica, ou ainda, ao envenenamento dos poros devido à geração de produtos de transformação provenientes da eletro-oxidação via HO^\bullet durante os ensaios na câmara anódica, conforme descrito em estudo de BERENGUER et al., (2009). O trabalho de XIAO, HILL (2018) também atribuiu menores regenerações em câmara anódica devido ao bloqueio de poros.

5.4.5 Ensaio de regenerações consecutivas

Tendo em vista que os melhores resultados para CE/RE foram obtidos na câmara catódica utilizando a configuração otimizada, os ensaios de regenerações consecutivas foram realizados nesse compartimento. Assim pode-se entender quantas vezes o CAG poderia ser regenerado sem a perda da capacidade de adsorção.

Conforme descrito por BAÑUELOS et al. (2015), a eficiência da regeneração deve, idealmente, ser preservada ao longo de vários ciclos de regeneração, permitindo que o sistema funcione efetivamente pelo maior tempo possível. Porém, em alguns estudos relacionados ao tema, a eficiência da regeneração caiu de 81% para 64% após 4 ciclos (XIAO; HILL, 2018) e de 28,1% para 1,3% após 5 ciclos (MCQUILLAN, 2021).

Na Figura 19, percebe-se que há uma diminuição exponencial da capacidade adsorptiva do CAG, tendendo a uma estabilização após a terceira regeneração, indo ao encontro dos resultados de XIAO; HILL, (2018) e MCQUILLAN, (2021).

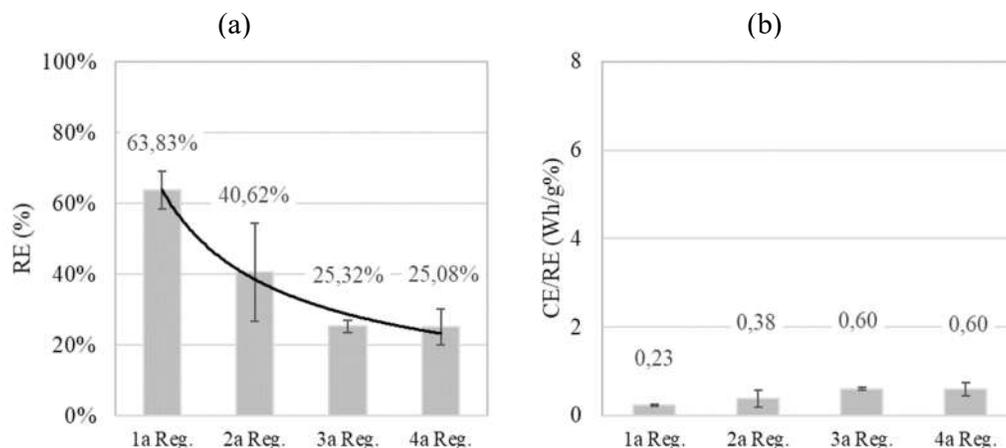


Figura 19 – Regenerações consecutivas do CAG na câmara catódica utilizando a configuração otimizada. Condições: $j = 0,5 \text{ mA/cm}^2$, $Q = 100 \text{ L/h}$ e NaCl como eletrólito. Fonte: Autor.

A diminuição da capacidade de adsorção do CAG pode estar associada a mudança na estrutura dos macros e microporos causada pelo processo de oxidação eletroquímica, conforme também observado por MCQUILLAN (2021). A mesma conclusão de que sítios ativos do CA são oxidados ou destruídos reduzindo a capacidade de adsorção foi proposta por ACUÑA-BEDOYA et al., (2020), LIU et al., (2020), ZHAN et al., (2016) e ZHOU, M. H.; LEI, (2006).

Além disso, um estudo realizado por DERYŁO-MARCZEWSKA *et al.* (2019) comparou a capacidade de adsorção de três carvões ativados com semelhança em estrutura porosa e área de superfície, a diferença entre eles foi o grau de grupos oxigenados em sua superfície. Os resultados encontrados foram que os carbonos não oxidados tiveram quase o dobro da capacidade de adsorção para compostos orgânicos em comparação com as superfícies de carbono oxidado, apesar de terem a mesma estrutura física.

5.5 Análises de carbono orgânico total (COT)

Alguns autores, como YOU et al. (2013), utilizam o COT como parâmetro de monitoramento da mineralização do contaminante durante o processo de regeneração eletroquímica do CA. Outros, como BAÑUELOS et al. (2015) e NARBAITZ; MCEWEN (2012), utilizam a análise de COT entre os ciclos de saturação como forma de parâmetro da regeneração do CA.

Em contrapartida, o uso desse parâmetro não é muito usual na bibliografia para ambos os casos envolvendo CA. Isso ocorre devido ao próprio CA ser uma fonte de carbono que pode sofrer oxidação dentro do processo em conjunto com o contaminante e assim influenciar nos valores de COT, ou ainda, devido à erosão que o material pode sofrer dentro do sistema.

É mais comum, na literatura, o COT ser parâmetro de monitoramento em estudos de descontaminação de águas sem o uso de CA como BARHOUMI et al. (2017); WANG ET AL. (2015).

No presente trabalho, foram realizadas análises de COT da amostra inicial contendo apenas o eletrólito e no momento final, após as 2 h de processo. Observa-se na Tabela 7 que em todos os casos ocorreu um incremento nos valores de COT após o processo eletroquímico.

Tabela 7 – Resultados das análises de COT. Fonte: Autor

| j (mA/cm ²) | Compartimento | Q (L/h) | Eletrólito | COT ₀ (mg/L) | COT _t (mg/L) | Incremento (mg/L) |
|------------------------------|---------------|------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------|
| 0,5 | Catódica | 25 | NaCl | 0,47 | 1,89 | 1,42 |
| 0,5 | Catódica | 100 | Na ₂ SO ₄ | 0,28 | 0,52 | 0,24 |
| 5 | Catódica | 100 | NaCl | 0,18 | 2,82 | 2,65 |
| 5 | Catódica | 25 | Na ₂ SO ₄ | 0,34 | 0,50 | 0,15 |
| 2,75 | Catódica | 62,5 | NaCl | 0,52 | 3,19 | 2,67 |
| 2,75 | Catódica | 62,5 | Na ₂ SO ₄ | 0,37 | 1,34 | 0,97 |
| 0,5 | Anódica | 100 | NaCl | 0,07 | 1,05 | 0,98 |
| 0,5 ^{1ª} | Catódica | 100 | NaCl | 0,27 | 4,29 | 4,02 |
| 0,5 ^{2ª} | Catódica | 100 | NaCl | 0,29 | 1,58 | 1,29 |
| 0,5 ^{3ª} | Catódica | 100 | NaCl | 0,17 | 1,41 | 1,24 |
| 0,5 ^{4ª} | Catódica | 100 | NaCl | 0,28 | 2,51 | 2,23 |

onde: 1ª, 2ª, 3ª e 4ª estão relacionadas com as etapas de regeneração consecutivas.

É perceptível que todos os ensaios com NaCl como eletrólito suporte apresentaram incrementos de COT ($\geq 1,24$ mg/L) superiores aos ensaios com Na₂SO₄ ($\leq 0,97$ mg/L). Além disso, nas regenerações consecutivas, esse incremento teve um decréscimo da 1ª para as regenerações seguintes, de 4,02 mg/L para 1,29 mg/L (2ª Reg.), 1,24 mg/L (3ª Reg.); havendo um aumento na 4ª regeneração.

Tendo em vista que não foram encontrados resquícios de CBZ na solução de NaCl ou Na₂SO₄ após processo eletroquímico regenerativo nas análises de HPLC, é possível

destacar duas hipóteses. A primeira é que o CBZ é dessorvido do CAG, sendo posteriormente oxidado, originando produtos de transformação, inclusive podendo gerar formas cloradas potencialmente prejudiciais (FINO et al. 2005) com o uso de NaCl como eletrólito. Outra hipótese é que o incremento de COT identificado na solução eletrolítica pode ser fruto da oxidação e/ou erosão do CAG.

5.6 Mecanismos de regeneração eletroquímica proposto

No item 3.5.2.4 Regeneração Eletroquímica são apresentados os principais mecanismos de dessorção, os quais podem ocorrer pela mudança do pH, mudanças na solubilidade do contaminante, pelas possíveis reações de oxidação, e pela dessorção elétrica (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018).

Dos testes de dessorção pela mudança de pH realizados (item 5.3 Ensaio de dessorção pelo pH), foi evidenciado que o CBZ não dessorveu pela mudança do pH do meio. Também foram realizadas análises de HPLC com o intuito de se observar a concentração do CBZ no eletrólito durante os ensaios eletroquímicos, não havendo identificação de CBZ no eletrólito de recirculação, indicando: i) o CBZ é oxidado diretamente na superfície, nos macros e micro poros do CAG e/ou, ii) uma vez dessorvido do CAG via dessorção elétrica, o CBZ é atacado pelos agentes oxidantes provenientes do eletrólito suporte, ou pelos HO[•] eletrogerados na superfície do ânodo.

Resultados esses que são similares ao de NARBAITZ; CEN (1994), em que o mecanismo de regeneração do CAG é induzido, primeiro, pela dessorção do contaminante, e, depois, pela decomposição do contaminante em solução.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho avaliou o processo eletroquímico como alternativa à regeneração do CAG ao mesmo tempo em que realiza a destruição do contaminante adsorvido.

Os ensaios de carregamento do CAG mostram curvas similares a isotermas do tipo L, ou seja, quanto mais sítios do CAG são preenchidos, maior é a dificuldade de se preencher os sítios vagos por outras moléculas do CBZ, conduzindo a adsorção física com mecanismo de preenchimento de poros como fenômeno preponderante.

Os resultados evidenciaram que o CBZ não desorveu do CAG pela mudança do pH do meio, justificando a utilização do processo eletroquímico como força para recuperação do poder adsorativo. A condição experimental em que o sistema eletroquímico apresentou maior RE e menor CE/RE foi com o uso do NaCl como eletrólito de suporte, Q de 25 L/h, densidade de corrente 0,5 mA/cm² e o CAG no compartimento catódico. Este, conduz a um potencial negativo ocasionando interações repulsivas entre o CAG e o CBZ, facilitando a desorção.

Com base nos resultados obtidos foi proposto um mecanismo de regeneração, no qual o CBZ é oxidado diretamente na superfície, nos macros e micro poros do CAG e/ou, principalmente, uma vez desorvido do CAG via desorção elétrica, é imediatamente atacado pelos agentes oxidantes provenientes do eletrólito suporte ou da hidrólise da água.

Portanto, os resultados do presente trabalho evidenciaram que é possível prolongar a vida útil do CAG ao mesmo tempo em que o contaminante é destruído, no entanto, há um limite nos ciclos regenerativos que pode ser causado pela obstrução dos poros ou oxidação da superfície do CAG, o que limita a viabilidade de processos consecutivos. Ao se utilizar de 3 ciclos de regeneração já seria necessário repor $\pm 75\%$ de CAG, já que só consegue adsorver $\pm 25\%$ da capacidade inicial.

7. TRABALHOS FUTUROS

Foram discutidos trabalhos de outros autores ou de avaliações que poderiam ser feitas para corroborar hipóteses levantadas. Os experimentos para futuros trabalhos são listados a seguir:

- Análises por espectroscopia de massas para avaliar se o incremento de COT pode ser devido às formas parcialmente degradadas do CBZ presentes no eletrólito, além de demonstrar os produtos de transformação do CBZ.
- Para corroborar com a hipótese da oxidação superficial do CAG, se sugere a realização de análises de microscopia eletrônica de varredura com detector de energia dispersiva (MEV-EDS) e de adsorção molecular por Brunauer, Emmett, Teller (BET) de amostras virgens e de amostras usadas em 1 ciclo, 2 ciclos, 3 ciclos e 4 ciclos de regeneração.
- Análise de toxicidade da solução tratada.



8. BIBLIOGRAFIA

ACAR, Yalcin B. *et al.* Electrokinetic remediation: Basics and technology status. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 40, n. 2, p. 117–137, 1995. Disponível em: Acesso em: 7 jul. 2021.

ACAR, Yalcin B.; ALSHAWABKEH, Akram N. Principles of electrokinetic remediation. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 27, n. 13, 1993.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Carbendazim: Anvisa concluiu processo de reavaliação e mantém o banimento**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2022/carbendazim-anvisa-concluiu-processo-de-reavaliacao-e-mantem-o-banimento>. Acesso em: 24 dez. 2022.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Ficha informativa DDT, DDE e DDD**. [S. l.], 2002. Disponível em: https://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/ToxFAQS_Foreign_Language_PDFs/tfacts35_portuguese.pdf. Acesso em: 24 dez. 2022.

ALMEIDA, I. R. *et al.* Carbendazim adsorption on granular activated carbon of coconut shell: Optimization and thermodynamics.. .. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica**, [s. l.], 2023.

ANDRADE, Thayres S. *et al.* Carbendazim exposure induces developmental, biochemical and behavioural disturbance in zebrafish embryos. **Aquatic Toxicology**, [s. l.], v. 170, p. 390–399, 2016. Disponível em: Acesso em: 20 dez. 2021.

ANGELES FERRO-GARCIA, M. *et al.* Chemical and Thermal Regeneration of an Activated Carbon Saturated with Chlorophenols. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [s. l.], v. 67, n. 2, p. 183–189, 1996.

ANIA, C. O. *et al.* Microwave-assisted regeneration of activated carbons loaded with pharmaceuticals. **Water Research**, [s. l.], v. 41, n. 15, p. 3299–3306, 2007. Disponível em: Acesso em: 19 nov. 2021.

BÁN, A.; SCHÄFER, A.; WENDT, H. Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents. **Journal of Applied Electrochemistry**, [s. l.], v. 28, n. 3, p. 227–236, 1998.



BAÑUELOS, Jennifer A. *et al.* Cathodic polarization effect on the electro-Fenton regeneration of activated carbon. **Journal of Applied Electrochemistry**, [s. l.], v. 45, n. 5, p. 523–531, 2015.

BARHOUMI, Natija *et al.* Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the antibiotic tetracycline by the novel heterogeneous electro-Fenton process with solid catalyst chalcopyrite. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 209, p. 637–647, 2017.

BARRETO, J. P. d. P. *et al.* Effect of sp³/sp² Ratio on Boron Doped Diamond Films for Producing Persulfate. **ECS Electrochemistry Letters**, [s. l.], v. 4, n. 12, p. E9–E11, 2015.

BELLISAI, Giulia *et al.* Reasoned opinion on the toxicological properties and maximum residue levels (MRLs) for the benzimidazole substances carbendazim and thiophanate-methyl. **EFSA Journal**, [s. l.], v. 19, n. 8, 2021.

BERENGUER, R. *et al.* Effect of electrochemical treatments on the surface chemistry of activated carbon. **Carbon**, [s. l.], v. 47, n. 4, p. 1018–1027, 2009.

BERENGUER, R. *et al.* Electrochemical regeneration and porosity recovery of phenol-saturated granular activated carbon in an alkaline medium. **Carbon**, [s. l.], v. 48, n. 10, p. 2734–2745, 2010a. Disponível em: Acesso em: 4 jun. 2021.

BERENGUER, R. *et al.* Electrochemical regeneration and porosity recovery of phenol-saturated granular activated carbon in an alkaline medium. **Carbon**, [s. l.], v. 48, n. 10, p. 2734–2745, 2010b. Disponível em: Acesso em: 7 jul. 2021.

BO, Longli *et al.* Degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by microwave assisted oxidation process through a granular activated carbon fixed bed. **Water Research**, [s. l.], v. 40, n. 16, p. 3061–3068, 2006. Disponível em: Acesso em: 19 nov. 2021.

BOLONG, N. *et al.* A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination**, [s. l.], v. 239, n. 1–3, p. 229–246, 2009. Disponível em: Acesso em: 15 dez. 2022.



BRASIL. **Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017.** [S. l.], 2017. Disponível em: PORTARIA DE CONSOLIDAÇÃO Nº 5, DE 28 DE SETEMBRO DE 2017. Acesso em: 26 jun. 2021.

BRASIL. Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de maio de 2021. [s. l.], 2021. Disponível em: https://www.in.gov.br/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-*-*321540185. Acesso em: 26 jun. 2021.

BRASIL. **Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005.** [S. l.], 2005. Disponível em: https://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/legislacao/federal/resolucoes/2005_Res_CONAMA_357.pdf. Acesso em: 25 jun. 2021.

BRASIL. **Resolução CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011.** [S. l.], 2011. Disponível em: https://www.mprs.mp.br/media/areas/gapp/arquivos/atualizacao_intra/dou/res_conama_430.pdf. Acesso em: 25 jun. 2021.

BRILLAS, Enric; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 166–167, p. 603–643, 2015. Disponível em: Acesso em: 22 dez. 2021.

BRITO, Chrystiane do Nascimento *et al.* Understanding active chlorine species production using boron doped diamond films with lower and higher sp³/sp² ratio. **Electrochemistry Communications**, [s. l.], v. 55, p. 34–38, 2015.

BRITO, Chrystiane Do Nascimento *et al.* Understanding active chlorine species production using boron doped diamond films with lower and higher sp³/sp² ratio. **Electrochemistry Communications**, [s. l.], v. 55, p. 34–38, 2015. Disponível em: Acesso em: 23 dez. 2021.

BUNKER, Brendan; DVORAK, Bruce; ALY HASSAN, Ashraf. Thermal Regeneration of Activated Carbon Used as an Adsorbent for Hydrogen Sulfide (H₂S). **Sustainability**, [s. l.], v. 15, n. 8, p. 6435, 2023.

CARBOMAFRA. **Perfil Indústria Carbomafra.** [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://br.linkedin.com/company/ind%C3%BAstria-qu%C3%ADmica-carbomafra-s-a>. Acesso em: 24 jan. 2023.



CARDONE, Anna. Testicular toxicity of methyl thiophanate in the Italian wall lizard (*Podarcis sicula*): morphological and molecular evaluation. **Ecotoxicology**, [s. l.], v. 21, n. 2, p. 512–523, 2012.

CARSON, R. **Silent Spring**. Boston: [s. n.], 1962.

CHANG, Shih-Hsien *et al.* Treatment of Reactive Black 5 by combined electrocoagulation–granular activated carbon adsorption–microwave regeneration process. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 175, n. 1–3, p. 850–857, 2010.

CHANG, Shih Hsien *et al.* Treatment of Reactive Black 5 by combined electrocoagulation–granular activated carbon adsorption–microwave regeneration process. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 175, n. 1–3, p. 850–857, 2010. Disponível em: Acesso em: 19 nov. 2021.

CHEMICALIZE. **Chemicalize - Carbendazim**. [S. l.], 2019. Disponível em: <https://chemicalize.com/welcome>. Acesso em: 28 ago. 2019.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Modernaed. [S. l.: s. n.], 1981.

COMNINELLIS, Christos *et al.* Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [s. l.], v. 83, n. 6, p. 769–776, 2008.

COMNINELLIS, Christos; CHEN, Guohua. **Electrochemistry for the environment**. [S. l.]: Springer New York, 2010.

COONEY, David O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. [S. l.]: CRC Press, 1998.

CRINI, Grégorio. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 38–70, 2005. Disponível em: Acesso em: 17 nov. 2021.

DA SILVA, Salatiel W. *et al.* The role of the anode material and water matrix in the electrochemical oxidation of norfloxacin. **Chemosphere**, [s. l.], v. 210, p. 615–623, 2018.

DA SILVA, Salatiel W. *et al.* Using p-Si/BDD anode for the electrochemical oxidation of norfloxacin. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 832, p. 112–120, 2019.



DAI, Minguang. The Effect of Zeta Potential of Activated Carbon on the Adsorption of Dyes from Aqueous Solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 164, n. 1, p. 223–228, 1994.

DARWEESH, Teeba M.; AHMED, Muthanna J. Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 138, p. 139–145, 2017.

DEMAJOROVIC, Jacques. **Sociedade de risco e responsabilidade socioambiental: perspectivas para a educação corporativa**. 2000. - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

DERYLO-MARCZEWSKA, Anna *et al.* Phenoxyacid pesticide adsorption on activated carbon – Equilibrium and kinetics. **Chemosphere**, [s. l.], v. 214, p. 349–360, 2019.

DINIZ, Vinicius; GASPARINI FERNANDES CUNHA, Davi; RATH, Susanne. Adsorption of recalcitrant contaminants of emerging concern onto activated carbon: A laboratory and pilot-scale study. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 325, p. 116489, 2023. Disponível em: Acesso em: 15 dez. 2022.

DONG, Huiyu *et al.* Effective abatement of 29 pesticides in full-scale advanced treatment processes of drinking water: From concentration to human exposure risk. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 403, p. 123986, 2021. Disponível em: Acesso em: 21 dez. 2021.

DORNER, Mariah *et al.* Biochar-mediated abiotic and biotic degradation of halogenated organic contaminants – A review. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 852, p. 158381, 2022. Disponível em: Acesso em: 15 dez. 2022.

EL-SHEIKH, Amjad H. *et al.* Critical evaluation and comparison of enrichment efficiency of multi-walled carbon nanotubes, C18 silica and activated carbon towards some pesticides from environmental waters. **Talanta**, [s. l.], v. 74, n. 5, p. 1675–1680, 2008.

ENACHE, Teodor Adrian *et al.* Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode. **Electrochemistry Communications**, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 1342–1345, 2009.



EPA. **Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products**. [S. l.], 2021.

ESPÍNDOLA, Jonathan C.; VILAR, Vítor J.P. Innovative light-driven chemical/catalytic reactors towards contaminants of emerging concern mitigation: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 394, p. 124865, 2020. Disponível em: Acesso em: 20 dez. 2021.

EUROPEAN INVENTORY OF EXISTING CHEMICAL SUBSTANCES. **Progress in evaluation in 2022**. [S. l.], 2023. Disponível em: <https://echa.europa.eu/dossier-evaluation-progress-2022>. Acesso em: 2 set. 2023.

FERRÁNDEZ-GÓMEZ, B. *et al.* Electrochemical regeneration of spent activated carbon from drinking water treatment plant at different scale reactors. **Chemosphere**, [s. l.], v. 264, 2021.

FINO, D. *et al.* Deactivation and regeneration of Pt anodes for the electro-oxidation of phenol. **Journal of Applied Electrochemistry**, [s. l.], v. 35, n. 4, p. 405–411, 2005.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. A rapid regeneration of methylene blue dye-loaded activated carbons with microwave heating. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 98, p. 123–128, 2012.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Microwave-assisted regeneration of activated carbon. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 119, p. 41–47, 2012. Disponível em: Acesso em: 12 jun. 2021.

FOUST, Alan S. *et al.* **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

GAGLIANO, Erica *et al.* Microwave regeneration of granular activated carbon saturated with PFAS. **Water Research**, [s. l.], v. 198, p. 117121, 2021.

GILES, Charles H; SMITH, David; HUITSON, Alan. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.

GIRY, G.; AYELE, J.; GAUTHIER, C. Elimination du Carbendazime Contenu dans des Eaux de Conditionnement de Fruits par Adsorption sur Différents Matériaux



Removal of Carbendazim from Fruit Conditioning Waters by Adsorption on Different Materials. **Environmental Technology**, [s. l.], v. 22, n. 7, p. 803–811, 2001.

GLIGOROVSKI, Sasho *et al.* Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ($\bullet\text{OH}$). **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 115, n. 24, p. 13051–13092, 2015.

GÓMEZ-PACHECO, C. v. *et al.* Tetracycline degradation in aqueous phase by ultraviolet radiation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 187, p. 89–95, 2012. Disponível em: Acesso em: 19 nov. 2021.

GONZALEZ-REY, Maria *et al.* Occurrence of pharmaceutical compounds and pesticides in aquatic systems. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 96, n. 1–2, p. 384–400, 2015. Disponível em: Acesso em: 21 dez. 2021.

GOVERNO DO BRASIL. **Safra de Grãos 2022/23 tem produção estimada em 312,2 milhões de toneladas**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/pt-br/noticias/agricultura-e-pecuaria/2022/12/safra-de-graos-2022-23-tem-producao-estimada-em-312-2-milhoes-de-toneladas>. Acesso em: 2 set. 2023.

HELLMAN, Björn; LARYEA, Daneil. Inhibitory effects of benomyl and carbendazim on the $[3\text{H}]$ thymidine incorporation in various organs of the mouse — Evidence for a more pronounced action of benomyl. **Toxicology**, [s. l.], v. 61, n. 2, p. 161–169, 1990. Disponível em: Acesso em: 23 dez. 2022.

IBAMA. **Painéis de informações de agrotóxicos**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos/paineis-de-informacoes-de-agrotoxicos#Painel-comercializacao>. Acesso em: 2 set. 2023.

IBGE. Indicadores de desenvolvimento sustentável. [s. l.], 2004.

INIESTA, J. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 46, n. 23, p. 3573–3578, 2001.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE. **Relatórios de Comercialização de Agrotóxicos**. [S. l.], 2020.

JANE L ESPARTERO, Lore *et al.* Health-related toxicity of emerging per- and polyfluoroalkyl substances: Comparison to legacy PFOS and PFOA. **Environmental Research**, [s. l.], v. 212, p. 113431, 2022.



JARDIM, Isabel Cristina Sales Fontes; ANDRADE, Juliano de Almeida; QUEIROZ, Sonia Cláudia do Nascimento de. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global - Um enfoque às maçãs. **Química Nova**, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 996–1012, 2009.

JARVIE, Michelle Edith *et al.* Simulating the performance of fixed-bed granular activated carbon adsorbers: Removal of synthetic organic chemicals in the presence of background organic matter. **Water Research**, [s. l.], v. 39, n. 11, p. 2407–2421, 2005.

JATOI, Abdul Sattar *et al.* Recent Advances and Treatment of Emerging Contaminants Through the Bio-assisted Method: A Comprehensive Review. **Water, Air, & Soil Pollution**, [s. l.], v. 234, n. 1, p. 49, 2023.

KARABACAKOĞLU, Belgin; SAVLAK, Öznur. Electrochemical Regeneration of Cr(VI) Saturated Granular and Powder Activated Carbon: Comparison of Regeneration Efficiency. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 53, n. 33, 2014.

KARIMI-JASHNI, Ayoub; NARBAITZ, Roberto M. Electrochemical reactivation of granular activated carbon: pH dependence. **Journal of Environmental Engineering and Science**, [s. l.], v. 4, n. 3, 2005.

KROU, N. J. *et al.* Reactivity of volatile organic compounds with hydrated cement paste containing activated carbon. **Building and Environment**, [s. l.], v. 87, p. 102–107, 2015. Disponível em: Acesso em: 15 dez. 2022.

LARASATI, Amanda; FOWLER, Geoffrey D.; GRAHAM, Nigel J.D. Extending granular activated carbon (GAC) bed life: A column study of in-situ chemical regeneration of pesticide loaded activated carbon for water treatment. **Chemosphere**, [s. l.], v. 286, p. 131888, 2022.

LENZEN, Sigurd; LUSHCHAK, Volodymyr I.; SCHOLZ, Fritz. The pro-radical hydrogen peroxide as a stable hydroxyl radical distributor: lessons from pancreatic beta cells. **Archives of Toxicology**, [s. l.], v. 96, n. 7, p. 1915–1920, 2022.

LIU, Shentan *et al.* Regeneration of Rhodamine B saturated activated carbon by an electro-peroxone process. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 168, p. 584–594, 2017.



LUCAS, John A.; HAWKINS, Nichola J.; FRAAIJE, Bart A. The Evolution of Fungicide Resistance. **Advances in Applied Microbiology**, [s. l.], v. 90, p. 29–92, 2015. Disponível em: Acesso em: 23 dez. 2022.

MARQUES, Susana C.R. *et al.* Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 321, p. 233–244, 2017.

MARSELLI, B. *et al.* Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, [s. l.], v. 150, n. 3, 2003.

MARTIN, R. J.; NG, W. J. Chemical regeneration of exhausted activated carbon—I. **Water Research**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 59–73, 1984. Disponível em: Acesso em: 19 nov. 2021.

MASIÁ, Ana *et al.* Pesticide monitoring in the basin of Llobregat River (Catalonia, Spain) and comparison with historical data. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 503–504, p. 58–68, 2015. Disponível em: Acesso em: 8 ago. 2022.

MATAMOROS, V. *et al.* The role of rice fields and constructed wetlands as a source and a sink of pesticides and contaminants of emerging concern: Full-scale evaluation. **Ecological Engineering**, [s. l.], v. 156, p. 105971, 2020. Disponível em: Acesso em: 22 dez. 2022.

MCQUILLAN, Rebecca Victoria. **The electrochemical regeneration of granular activated carbons in situ of permeable reactive barriers**. 2021. 1–193 f. Doctor of Philosophy Thesis - The University of Melbourne, [s. l.], 2021.

MCQUILLAN, Rebecca V.; STEVENS, Geoffrey W.; MUMFORD, Kathryn A. The electrochemical regeneration of granular activated carbons: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], ano 355, 5 ago. 2018. p. 34–49.

MEREL, Sylvain *et al.* Occurrence and overlooked sources of the biocide carbendazim in wastewater and surface water. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 239, p. 512–521, 2018. Disponível em: Acesso em: 21 dez. 2021.

MERÉNYI, Gábor *et al.* Reaction of Ozone with Hydrogen Peroxide (Peroxone Process): A Revision of Current Mechanistic Concepts Based on Thermokinetic and



Quantum-Chemical Considerations. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 44, n. 9, p. 3505–3507, 2010.

METCALF & EDDY. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos Hídricos**. 5. ed. [S. l.: s. n.], 2016.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Sisagua)**. [S. l.], 2021. Disponível em: <http://sisagua.saude.gov.br/sisagua/paginaExterna.jsf>. Acesso em: 21 nov. 2021.

MINITAB 17.1. **Minitab 17.1 - Manual do software**. [S. l.: s. n.], 2022. Disponível em: https://www.minitab.com/content/dam/www/en/uploadedfiles/documents/getting-started/MinitabGettingStarted_PT.pdf. Acesso em: 12 out. 2022.

MISHRA, Ashish Kumar; AROCKIADOSS, T.; RAMAPRABHU, S. Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 162, n. 3, p. 1026–1034, 2010.

MOLINA-LÓPEZ, Ana M. *et al.* Analysis of Blood Biochemistry and Pituitary-Gonadal Histology after Chronic Exposure to Bisphenol-A of Mice. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 19, n. 21, p. 13894, 2022.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, [s. l.], 2017.

NARBAITZ, Roberto M.; CEN, Jianqi. Electrochemical regeneration of granular activated carbon. **Water Research**, [s. l.], v. 28, n. 8, p. 1771–1778, 1994. Disponível em: Acesso em: 8 jul. 2021.

NARBAITZ, Roberto M.; MCEWEN, Jeff. Electrochemical regeneration of field spent GAC from two water treatment plants. **Water Research**, [s. l.], v. 46, n. 15, p. 4852–4860, 2012.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **PubChem Compound Summary for CID 25429, Carbendazim**. [S. l.], 2021.



NEWCOMBE, G.; MORRISON, J.; HEPPLWHITE, C. Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. I. Characterisation of the system and NOM adsorption. **Carbon**, [s. l.], v. 40, n. 12, p. 2135–2146, 2002. Disponível em: Acesso em: 17 nov. 2021.

PANIZZA, Marco; CERISOLA, Giacomo. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 109, n. 12, p. 6541–6569, 2009a.

PANIZZA, Marco; CERISOLA, Giacomo. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 109, n. 12, 2009b.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol: Part 1. Cyclic voltammetry and potential step experiments. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 48, n. 23, p. 3491–3497, 2003. Disponível em: Acesso em: 2 jun. 2021.

PATEL, Manvendra *et al.* Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 119, n. 6, p. 3510–3673, 2019.

PENDLETON, P; ZETTLEMOYER, A.C. A study of the mechanism of micropore filling. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 98, n. 2, p. 439–446, 1984.

PERIN, Maurício *et al.* Pharmaceuticals, pesticides and metals/metalloids in Lake Guaíba in Southern Brazil: Spatial and temporal evaluation and a chemometrics approach. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 793, p. 148561, 2021. Disponível em: Acesso em: 22 dez. 2021.

PICCIN, Jeferson Steffanello. **Resíduo Sólido da Indústria Coureira como Adsorvente Alternativo de Corantes**. 2013. 1–175 f. Porto Alegre, 2013.

POYNTON, Helen C.; VULPE, Chris D. Ecotoxicogenomics: Emerging Technologies for Emerging Contaminants. **JAWRA Journal of the American Water Resources Association**, [s. l.], v. 45, n. 1, p. 83–96, 2009.

PUBLIC EYE. **Agrotóxico na Água**. [S. l.], 2020. Disponível em: <https://portrasdoalimento.info/agrotoxico-na-agua/>. Acesso em: 23 dez. 2022.



QUAN, Xie *et al.* Regeneration of acid orange 7-exhausted granular activated carbons with microwave irradiation. **Water Research**, [s. l.], v. 38, n. 20, p. 4484–4490, 2004. Disponível em: Acesso em: 19 nov. 2021.

QUINTANA, J.; DE LA CAL, Agustina; BOLEDA, M. Rosa. Monitoring the complex occurrence of pesticides in the Llobregat basin, natural and drinking waters in Barcelona metropolitan area (Catalonia, NE Spain) by a validated multi-residue online analytical method. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 692, p. 952–965, 2019. Disponível em: Acesso em: 21 dez. 2021.

RAMA, Elkiane Macedo *et al.* Reproductive and possible hormonal effects of carbendazim. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, [s. l.], v. 69, n. 3, p. 476–486, 2014. Disponível em: Acesso em: 26 jun. 2021.

RÁPÓ, Eszter; TONK, Szende. Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021). **Molecules**, [s. l.], v. 26, n. 17, p. 5419, 2021.

READMAN, J. W. *et al.* Fungicide contamination of Mediterranean estuarine waters: Results from a MED POL pilot survey. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 34, n. 4, p. 259–263, 1997. Disponível em: Acesso em: 8 ago. 2022.

REPÓRTER BRASIL. **Você bebe agrotóxicos? Descubra se a água da sua torneira foi contaminada, de acordo com dados do Sisagua.** [S. l.], 2021. Disponível em: <https://portrasdoalimento.info/agrotoxico-na-agua/>. Acesso em: 25 abr. 2023.

REZENDE PEREIRA, Andressa *et al.* Remoção de Carbendazim em águas de abastecimento por clarificação acoplada à adsorção em escala de bancada. **Revista DAE**, [s. l.], v. 69, n. 231, p. 161–178, 2021.

RODRIGO, M. A.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. Electrochemically Assisted Remediation of Pesticides in Soils and Water: A Review. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 114, n. 17, p. 8720–8745, 2014.

RODRIGUES, Maria Isabel; IEMMA, Antonio Francisco. **Experimental Design and Process Optimization**. 1. ed. [S. l.]: CRC Press, 2014.

RUTHVEN, DOUGLAS M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Wiley-Interscienceed. [S. l.: s. n.], 1984.



SABIO, E. *et al.* Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol. **Carbon**, [s. l.], v. 42, n. 11, p. 2285–2293, 2004.

SABIO, E *et al.* Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol. **Carbon**, [s. l.], v. 42, n. 11, p. 2285–2293, 2004.

SÁNCHEZ-POLO, M.; VON GUNTEN, U.; RIVERA-UTRILLA, J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into ·OH radicals: Influence of operational parameters. **Water Research**, [s. l.], v. 39, n. 14, p. 3189–3198, 2005. Disponível em: Acesso em: 7 jun. 2021.

SASIDHARAN PILLAI, Indu M.; GUPTA, Ashok K. Anodic oxidation of coke oven wastewater: Multiparameter optimization for simultaneous removal of cyanide, COD and phenol. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 176, p. 45–53, 2016.

SECKLER, SIDNEY FERREIRA FILHO. **TRATAMENTO DE ÁGUA - CONCEPÇÃO, PROJETO E OPERAÇÃO DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO**. Rio de Janeiro: [s. n.], 2017.

SECKLER, Sidney. **Tratamento de Água - Concepção, Projeto e Operação de Estações de Tratamento**. [S. l.: s. n.], 2017.

SEIBERT, Daiana *et al.* Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A review. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 748, p. 141527, 2020. Disponível em: Acesso em: 15 dez. 2022.

SEYHI, Brahima *et al.* Adsorption of an organochlorine pesticide using activated carbon produced from an agro-waste material. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [s. l.], v. 89, n. 12, p. 1811–1816, 2014.

SHEINTUCH, Moshe; MATATOV-MEYTAL, Yurii I. Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbon. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 53, n. 1, p. 73–80, 1999. Disponível em: Acesso em: 19 nov. 2021.

SILVA, Robson Rogaciano Fernandes da. **SISTEMA HÍBRIDO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTAMINADO COM FENOL:**



DEGRADAÇÃO FOTO-OXIDATIVA SEGUIDA DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO. CAMPINA GRANDE: [s. n.], 2021.

SOWMIYA, Sakthivel *et al.* Granular activated carbon as a particle electrode in three-dimensional electrochemical treatment of reactive black B from aqueous solution. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, [s. l.], v. 35, n. 6, 2016.

SRINIVASAN, Rangesh; SORIAL, George A. Treatment of taste and odor causing compounds 2-methyl isoborneol and geosmin in drinking water: A critical review. **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], v. 23, n. 1, p. 1–13, 2011. Disponível em: Acesso em: 22 dez. 2021.

SUN, Yanlong *et al.* Regeneration of activated carbon saturated with chloramphenicol by microwave and ultraviolet irradiation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 320, p. 264–270, 2017. Disponível em: Acesso em: 12 jun. 2021.

TEMGOUA, Ranil C.T. *et al.* Using electrochemistry coupled to high resolution mass spectrometry for the simulation of the environmental degradation of the recalcitrant fungicide carbendazim. **Talanta**, [s. l.], v. 221, p. 121448, 2021. Disponível em: Acesso em: 17 abr. 2021.

VAN TRAN, Thuan *et al.* A comparative study on the removal efficiency of metal ions (Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Pb^{2+}) using sugarcane bagasse-derived ZnCl_2 -activated carbon by the response surface methodology. **Adsorption Science & Technology**, [s. l.], v. 35, n. 1–2, p. 72–85, 2017.

VENEZIANO, A. Determination of carbendazim, thiabendazole and thiophanate-methyl in banana (*Musa acuminata*) samples imported to Italy. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 87, n. 3, p. 383–386, 2004.

WAGNER, Robin *et al.* Adsorption of organic molecules on carbon surfaces: Experimental data and molecular dynamics simulation considering multiple protonation states. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 589, p. 424–437, 2021.

WALSH, Frank C.; PONCE DE LEÓN, Carlos. **Progress in electrochemical flow reactors for laboratory and pilot scale processing**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2018.



WANG, Huijiao *et al.* Mechanisms of enhanced total organic carbon elimination from oxalic acid solutions by electro-peroxone process. **Water Research**, [s. l.], v. 80, p. 20–29, 2015. Disponível em: Acesso em: 5 dez. 2022.

WANG, Lizhang; ZHAO, Yuemin; FU, Jianfeng. The influence of TiO₂ and aeration on the kinetics of electrochemical oxidation of phenol in packed bed reactor. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 160, n. 2–3, 2008.

WENDIMU, Gizachew; ZEWGE, Feleke; MULUGETA, Eyobel. Aluminium-iron-amended activated bamboo charcoal (AIAABC) for fluoride removal from aqueous solutions. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 16, p. 123–131, 2017. Disponível em: Acesso em: 15 dez. 2022.

WOHLMUTH DA SILVA, Salatiel. TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTAMINADAS COM POLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES UTILIZANDO PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO. [s. l.], 2018.

XIAO, Ye; HILL, Josephine M. Benefit of Hydrophilicity for Adsorption of Methyl Orange and Electro-Fenton Regeneration of Activated Carbon-Polytetrafluoroethylene Electrodes. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], p. acs.est.8b03409, 2018.

YANG, Shuming *et al.* Comparing powdered and granular activated carbon addition on membrane fouling control through evaluating the impacts on mixed liquor and cake layer properties in anaerobic membrane bioreactors. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 294, p. 122137, 2019.

YOU, Xiang-yu *et al.* Regeneration of activated carbon adsorbed EDTA by electrochemical method. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, [s. l.], v. 23, n. 3, p. 855–860, 2013.

YUAN, Jie *et al.* The effect of water temperature on the removal of 2-methylisoborneol and geosmin by preloaded granular activated carbon. **Water Research**, [s. l.], v. 183, p. 116065, 2020. Disponível em: Acesso em: 22 dez. 2021.

ZHAN, Juhong *et al.* Electro-peroxone regeneration of phenol-saturated activated carbon fiber: The effects of irreversible adsorption and operational parameters. **Carbon**, [s. l.], v. 109, p. 321–330, 2016. Disponível em: Acesso em: 4 jun. 2021.



ZHANG, Zhaohong *et al.* Investigation on the rapid degradation of congo red catalyzed by activated carbon powder under microwave irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 147, n. 1–2, p. 325–333, 2007. Disponível em: Acesso em: 19 nov. 2021.

ZHANG, H. Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 85, n. 1, p. 81–85, 2002. Disponível em: Acesso em: 4 jun. 2021.

ZHANG, Chao *et al.* **Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review**. [S. l.]: Elsevier, 2013. Disponível em: Acesso em: 3 jun. 2021.

ZHANG, Huiping; YE, Liyi; ZHONG, Hui. Regeneration of phenol-saturated activated carbon in an electrochemical reactor. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [s. l.], v. 77, n. 11, 2002.

ZHOU, M. H.; LEI, L. C. Electrochemical regeneration of activated carbon loaded with p-nitrophenol in a fluidized electrochemical reactor. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 51, n. 21, p. 4489–4496, 2006.

ZHOU, Minghua; LEI, Lecheng. The role of activated carbon on the removal of p-nitrophenol in an integrated three-phase electrochemical reactor. **Chemosphere**, [s. l.], v. 65, n. 7, p. 1197–1203, 2006. Disponível em: Acesso em: 6 jun. 2021.