



ADSORÇÃO – OXIDAÇÃO: COMBINAÇÃO SEQUENCIAL "SELF- CLEANING" PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM POLUENTES ORGÂNICOS.

DANILO H. S. SANTOS¹, CARMEM. L. S. P. ZANTA^{2,3}, LUCAS MEILI^{1,2*}

¹Universidade Federal de Alagoas, Programa de Pós-Graduação em Materiais

²Universidade Federal de Alagoas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

³Universidade Federal de Alagoas, Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia

*e-mail: lucas.meili@ctec.ufal.br

RESUMO – A adsorção apresenta-se como um método vantajoso para tratamento de águas contaminadas. Dentre os materiais mais comumente utilizados como agente adsorvente, o Carvão Ativado (CA) tem se destacado em função da sua alta eficiência. Embora bastante atraente, a aplicação desse material é limitada devido aos altos custos e questões ambientais relacionadas ao seu descarte após a saturação. Neste sentido, este trabalho visa desenvolver um processo "self-cleaning" sequencial AD–OX para tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos. Este processo baseia-se na eficiente remoção dos contaminantes por adsorção seguida da degradação efetiva, dos contaminantes concentrados na superfície do CA, por oxidação, regenerando-o simultaneamente. Para isso, um CA comercial utilizado no tratamento de águas contaminadas com Azul de Metileno (AM) foi submetido aos processos oxidativos de Fotólise, Peroxidação, Fenton e Eletroquímico. A eficácia desses processos foi avaliada pela recuperação da capacidade de adsorção do CA, medida pela quantidade de AM adsorvido nos sucessivos ciclos de adsorção/oxidação e pelas propriedades físicas do material obtidas através de análises de BET, FTIR e MEV. Os resultados obtidos, mostraram que uma regeneração oxidativa significativa foi alcançada em todos os processos avaliados, com destaque para os ensaios eletroquímicos que atingiram 66% de regeneração após 8 ciclos.

INTRODUÇÃO

A poluição dos corpos hídricos tornou-se uma das maiores preocupações ambientais da atualidade (Pagalan et al., 2020). Causada principalmente como consequência indesejada das atividades industriais, este problema afeta significativamente a aparência e o equilíbrio ecológico dos recursos aquáticos, além de ser uma ameaça em potencial à saúde humana (Giri et al., 2020).

Oriundos, geralmente, de águas residuais de estações de tratamento industriais e municipais, uma gama diversificada de compostos orgânicos sintéticos – não facilmente remediadas por meio de tecnologias convencionais de tratamento – entram em contato com o ambiente e através de diversas vias (terrestre e aquático) contaminam os

recursos hídricos subterrâneos (Sophia A. and Lima, 2018). A contaminação destes recursos, por sua vez causam diversos transtornos a sociedade, pois além de ser a fonte perene mais confiável de água doce na Terra, as águas subterrâneas mantêm os fluxos e níveis em rios e lagos, sendo essencial para a saúde dos ecossistemas e, em muitas partes do mundo, é a fonte mais importante de água potável (Lapworth et al., 2012).

Neste sentido, a busca por tecnologias eficazes, que sejam ambientalmente amigáveis e economicamente viáveis para tratamento de águas contaminadas tem, nos últimos anos, atraído a atenção de ambientalistas e cientistas, tornando-se o principal objeto de estudos nesta área (Luo et al., 2018).

Diferentes tecnologias como métodos eletroquímicos (Danilo H.S. Santos et al., 2020;

J. P. T. da S. Santos et al., 2020), reação de Fenton (Tavares et al., 2020), adsorção (Silva et al., 2021), entre outros, vem sendo avaliadas para este fim. No entanto, a maioria desses métodos de tratamento, quando aplicados isoladamente, não são tecno-economicamente viáveis para implementação em campo, apresentando problemas relacionados a complexidade de implementação, manutenção, alto custo de investimento, geração de lama e/ou subprodutos tóxicos (Sophia A. and Lima, 2018; Thiebault et al., 2015), fazendo com que novos métodos e/ou combinações de métodos já existentes sejam investigados.

Dentre a ampla gama de métodos químicos e físicos destinados a tratamento de águas contaminadas, o processo de adsorção tem sido citado como a ferramenta de separação mais prevalente (Santos et al., 2022). Este processo fornece uma alternativa atraente para o tratamento de águas residuais, por apresentar algumas vantagens importantes quando comparadas com outras técnicas, como: remoção de uma ampla classe de contaminantes químicos, especialmente aqueles que são pouco afetados pelos tratamentos convencionais, alta flexibilidade, simplicidade de design, baixo custo, insensibilidade a poluentes tóxicos, facilidade de operação e não produção de substâncias nocivas (da Silva Santos et al., 2021; Yagub et al., 2014).

A eficiência desse processo é dependente do material adsorvente utilizado. A natureza desses materiais é bastante diversificada, e dentre os adsorventes mais comumente utilizados, o carvão ativado é considerado, por muitos pesquisadores, a melhor opção (Suhas et al., 2017). A natureza porosa e a grande área de superfície características desses materiais, permitem a remoção de uma ampla classe de contaminantes (Aguar et al., 2016).

No entanto, esta poderosa técnica, no que diz respeito à separação de poluentes orgânicos, sofre muito com aspectos econômicos e de sustentabilidade, pois o carvão ativado perde sua capacidade de adsorção quando saturado tornando-se um poluente em potencial, devido à alta concentração de espécies tóxicas adsorvidas em sua superfície, sendo geralmente queimados ou descartados em aterros sanitários (Salvador et al., 2015).

Embora apresente certas limitações, estas podem ser contornadas, uma vez que o material adsorvente quando saturado pode ser submetido a tratamentos sequenciais, com o auxílio de outras tecnologias, de modo que os contaminantes presos em sua superfície possam ser desorvidos e/ou totalmente degradados, desocupando os sítios, permitindo assim a sua reutilização (Weng and Hsu, 2008; Zhou et al., 2019).

Os CAs saturados são mais comumente regenerado por processos que requerem alta temperatura - não ecologicamente corretos. Estes processos, no entanto, apresentam algumas limitações, como mudanças na estrutura química da superfície do material, o que reduz as propriedades de adsorção, e, por sua vez, resulta em um número limitado de ciclos práticos, após os quais o adsorvente deve ser substituído. À vista disso faz-se necessária a busca por abordagens alternativas que sejam eficientes e de baixo custo (Bañuelos et al., 2013; Delmas et al., 2009; Zanella and Tessaro, 2014; Zhou et al., 2019). Neste contexto, este trabalho propõe o desenvolvimento de um método "*self-cleaning*" sequencial AD-OX alternativo para a regeneração do CA saturado baseado na combinação: adsorção-Processos de Oxidativos Avançados (POAs).

A utilização dos POAs na remoção dos poluentes orgânicos adsorvidos na superfície do carvão tem sido bastante estudada (Huling and Hwang, 2010; Lv et al., 2017). Esses processos constituem uma classe de tecnologias semelhantes, que se baseiam na geração *in situ* de um forte agente oxidante, geralmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), e tem eficiência comprovada no tratamento poluentes orgânicos (Dewil et al., 2017). Os POAs são capazes de remover poluentes orgânicos de forma não seletiva, independentemente de sua natureza química (Bläker et al., 2019). São consideradas tecnologias limpas para o tratamento de águas contaminadas, e tem como intuito mineralizar e/ou reduzir a recalcitrância de compostos orgânicos e convertê-los em substâncias biodegradáveis ou inertes, como dióxido de carbono, água e sais inorgânicos (Santana et al., 2019).

Embora se apresente como uma ótima alternativa para o tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes, o uso de POAs no

tratamento de efluentes apresenta fortes limitações econômicas causadas principalmente pelos grandes volumes de efluentes a serem tratados, pois estes requerem grandes reatores e grandes quantidades de reagentes (Liu et al., 2017; Muranaka and Polit, 2010). No entanto, quando o processo de adsorção é adicionado como etapa de pré-tratamento, essas limitações são reduzidas, a eficiência de mineralização dos poluentes adsorvidos na superfície do CA é aumentada e, conseqüentemente, as características superficiais do adsorvente são mais facilmente reestabelecidas, o que torna o processo sequencial AD-OX mais econômica e ambientalmente atraente (Delmas et al., 2009).

Neste estudo, os processos Fotólise, Peroxidação, Fenton e Eletroquímico foram avaliados na recuperação da capacidade de adsorção de um CA saturado com poluente orgânico. Os ensaios foram realizados de forma que as características do CA favorecem um mecanismo "self-cleaning", o que torna o processo ainda mais interessante. Para melhor compreensão do mecanismo de regeneração foram realizadas análises de BET, FTIR e MEV do material adsorvente antes e após o processo de regeneração.

Materiais e Métodos

Reagentes e Materiais

O carvão ativado (CA) utilizado como material adsorvente foi adquirido comercialmente da Pelegrini Carbon, Brasil, triturado e peneirado em partículas com diâmetro que variam entre 0,297-0,42 mm. Como poluente modelo foi utilizado o corante têxtil Azul de Metileno (AM, $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) adquirido da Synth, Brasil. O Peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%) utilizado como agente oxidante foi adquirido da Cinética, Brasil. O sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) adquirido da Dinâmica do Brasil, foi utilizado como catalisador para a reação de Fenton. Eletrodos de DSA[®] de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ obtidos comercialmente da DeNOra (Brasil) e tecido de CA foram utilizados no processo eletroquímico. Os pHs das soluções foram ajustados com hidróxido de sódio (NaOH, 0,1 mol L⁻¹) e ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 0,1 mol L⁻¹) adquirido da Panreac.

Estudos de Adsorção

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

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

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

Influência do pH

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

Cinética de adsorção

No estudo cinético, os experimentos de adsorção foram realizados adicionando 0,2g de adsorvente em 100 mL de solução aquosa de AM na concentração de 100 mg / L com o valor do pH inicial ajustado em seu ótimo. A concentração de AM nas soluções foi analisada em intervalos regulares e os dados experimentais aplicados aos modelos de pseudo-primeira ordem, Equação 2 (Ho, 2004) e de pseudo-segunda ordem, Equação 3 (Ho and McKay, 1999).

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

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

onde, qt (mg g⁻¹) é a capacidade de adsorção em um tempo t qualquer, k_1 e k_2 são as constantes de taxa dos modelos de pseudo-

primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente em (min^{-1}) e ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e são os valores teóricos para a capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e o tempo t (min).

Isotermas de adsorção

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

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

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

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

Medições analíticas

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

Estudos de Regeneração

A regeneração do CA carregado com AM por fotólise foi conduzida expondo o carvão gasto à radiação oriunda de uma fonte artificial através de uma lâmpada de mercúrio de alta pressão da Philips sem o bulbo de proteção, com 125 W de potência que emite radiação na região UV do espectro eletromagnético. A regeneração por peroxidação consistiu em colocar o CA saturado em contato com soluções de peróxido de hidrogênio em diferentes concentrações (5-750 mmol L^{-1}), sem ajuste do pH, com agitação mantida constante a 150 rpm, a uma temperatura de 30°C. Os experimentos para o processo Fenton, ocorreram de forma semelhante ao indicado ao processo de

peroxidação, no entanto, neste caso, a etapa de ajuste de pH inicial para 3 e adição de ferro foram adicionadas. Já a regeneração por processos eletroquímico ocorreu em uma célula eletroquímica não dividida sem a adição de H_2O_2 ou Fe^{2+} , para esses ensaios uma fonte de O_2 foi utilizada.

Após a regeneração, o carvão ativado foi submetido a novos testes de adsorção e uma nova capacidade de adsorção (q_r) foi determinada. A eficiência de regeneração (RE) foi calculada conforme indicado na Equação 6.

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

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

Caracterização

Os grupos funcionais na superfície de CA antes e após os tratamentos de regeneração foram determinados por um espectrofotômetro de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR), os espectros foram obtidos na região 4000-400 cm^{-1} . Outros dados de caracterização do adsorbente antes e após os processos de regeneração, foram obtidos através de caracterizações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Jeol, JSM – 6610, para análise morfológica e BET, Quantachrome NOVA1200e, para análises texturais.

RESULTADOS E DISCURSSÃO

Ensaio de Adsorção

Os dados da influência do pH na eficiência de adsorção estão apresentados na Figura 1.

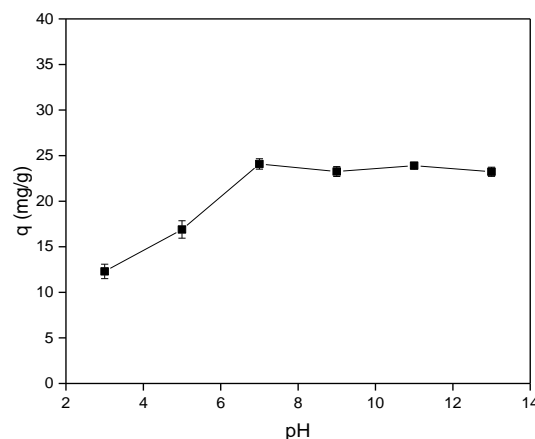


Figura 1: Efeito do pH na adsorção do AM em CA comercial ($C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $m_{CA} = 0,2\text{g}$, $t = 24 \text{ h}$, $V = 100 \text{ mL}$, $T = 30^\circ\text{C}$).

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

Estudos Cinéticos

Os estudos da cinética de adsorção são importantes no tratamento de efluentes aquosos, pois fornecem informações valiosas sobre o mecanismo do processo de adsorção. Os parâmetros cinéticos da adsorção do AM em CA foram avaliados ajustando os dados obtidos experimentalmente aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem como mostrado na Figura 2.

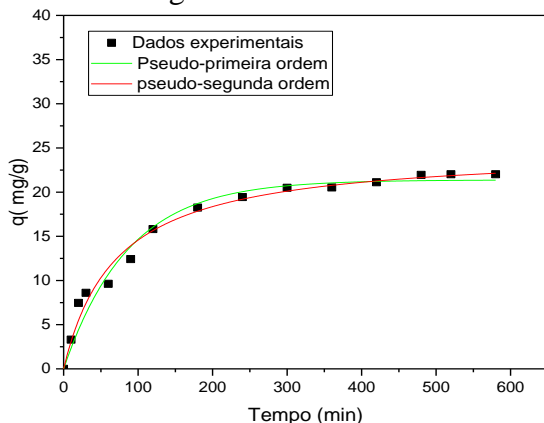


Figura 2: Dados experimentais de adsorção do AM em CA ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

De acordo com dados cinéticos ajustados (Tabela 1), o processo de adsorção seguiu preferencialmente uma cinética de pseudo-segunda ordem devido ao valor de coeficiente de correlação (R^2) para este modelo ser o mais próximo da unidade (0,9704 e 0,9893

para os modelos de pseudo primeira e segunda ordem, respectivamente) e, além disso, os valores teóricos de q no modelo de pseudo-segunda ordem apresentou menor erro em relação aos valores experimentais, 2,99%, quando comparado com o de pseudo-segunda ordem, 11,33%.

Tabela 1: Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais

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

Este modelo assume que o mecanismo principal de interação é a quimissorção, cujo estágio limitante de taxa está relacionado ao compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente (CA) e o adsorbato (AM) (Tang et al., 2018).

Isotermas de adsorção

Os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich foram utilizados para caracterizar o comportamento de adsorção observado experimentalmente e os resultados estão apresentados na Figura 3.

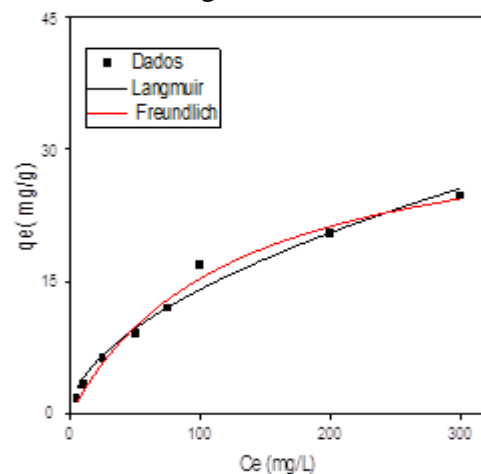


Figura 3: Isotermas de adsorção do AM em CA ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

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

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

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

Estudos de Regeneração

Na Figura 4 é apresentado uma comparação entre os máximos percentuais de Regeneração do CA obtido através dos diferentes processos estudados.

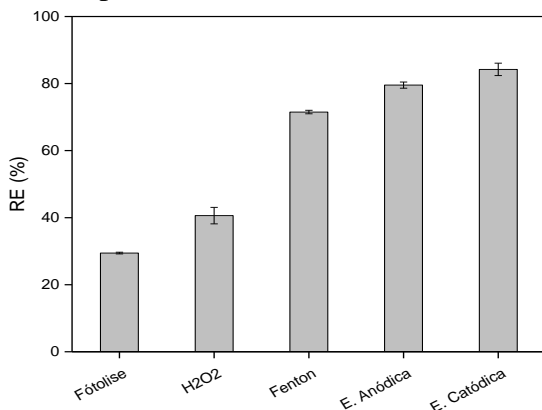


Figura 4: Comparação dos RE (%) obtidos nas diferentes técnicas estudadas.

Os resultados mostram que, para todas as metodologias testadas, uma redução na capacidade de adsorção do CA foi observada.

No entanto, é possível perceber que a eficácia na regeneração do carvão é influenciada pela técnica utilizada, sendo observado a seguinte ordem de eficiência foi observada: Eletroquímico Catódico > Eletroquímico Anódico > Fenton > Peroxidação > Fótólise, com máximos de 84%, 79%, 71%, 40% e 30%, respectivamente.

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

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

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

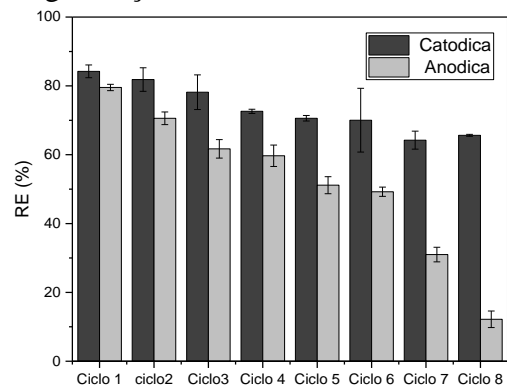


Figura 5: Percentual de regeneração do CA obtidos em função dos ciclos nas duas correntes estudadas.

A superioridade na eficiência da regeneração catódica de carvão ativado em relação a regeneração anódica é bem aceita na literatura, no entanto alguns autores relatam

pequenas diferenças nos percentuais de regeneração independe da corrente utilizada, o que corrobora com os dados obtidos nesse trabalho (Mcquillan et al., 2018).

Ainda de acordo com Figura 5, observa-se que o melhor efeito de regeneração ocorreu quando uma corrente catódica foi aplicada ao sistema, nesses esses ensaios os percentuais de regeneração mantiveram-se significativos durante todos os ensaios de reciclagem. Já nos ensaios em que uma corrente anódica foi aplicada ao sistema, embora tenha apresentado alta eficiência no primeiro ciclo de regeneração, foi observado uma redução contínua na capacidade de adsorção do CA, chegando a perder quase que totalmente sua capacidade de adsorção no 8 ciclo. Esses resultados podem estar associados a possíveis modificação na superfície do material.

Efeitos na Morfologia do Carvão

A Figura 6 mostra os espectros de FTIR e as Microscopias eletrônicas de varreduras das amostras de CA bruto (1), após a saturação com AM (2), após a regeneração catódica (3) e após 8 ciclos de adsorção/regeneração na correntes catódica (4). Através das análises de FTIR e de microscopias eletrônicas de varredura, pode-se observar que os ensaios relacionados as amostras 1) e 3) apresentaram características semelhantes. Esses resultados corroboram com os altos percentuais de regeneração observados. No entanto, após 8 ciclos de AD-OX (Figura 7 (4)) a mudança na supercie do material observado pode explicar a perda de eficiência do processo, uma vez que este parâmetro influencia diretamente na capacidade de adsorção do material.

Os dados de BET obtidos para os ensaios realizados com corrente catódica mostraram baixa redução da área superficial do CA após o processo de regeneração, menor que 8%, mesmo após o oitavo ciclo de AD-OX. Esses resultados corroboram com os dados obtidos nos ensaios de regeneração-adsorção, que mostraram boa estabilidade do adsorvente nessas condições.

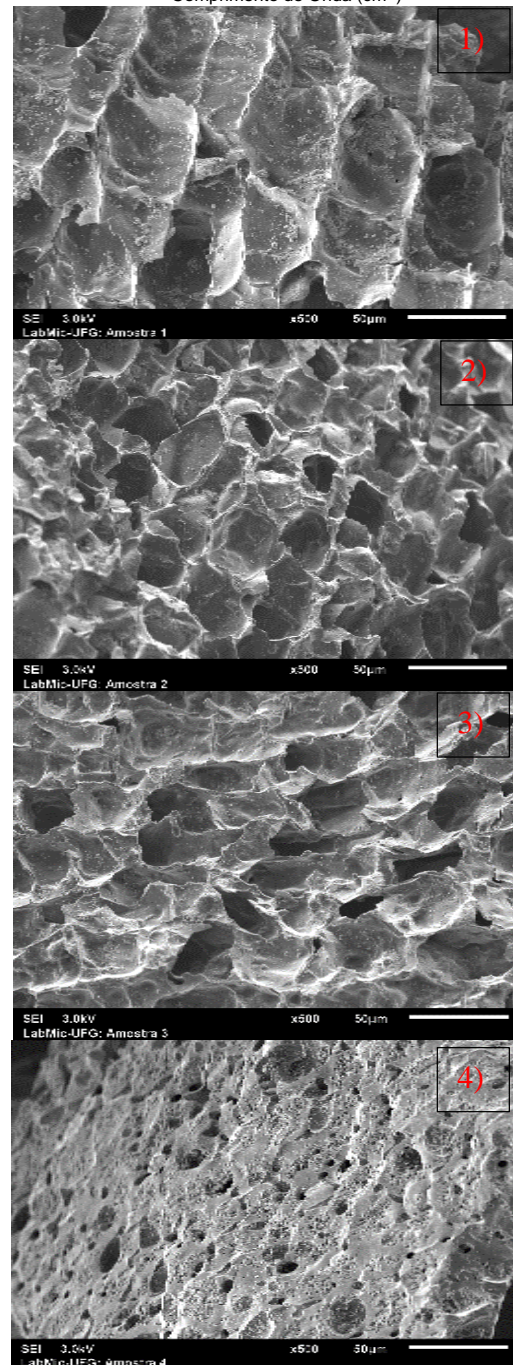
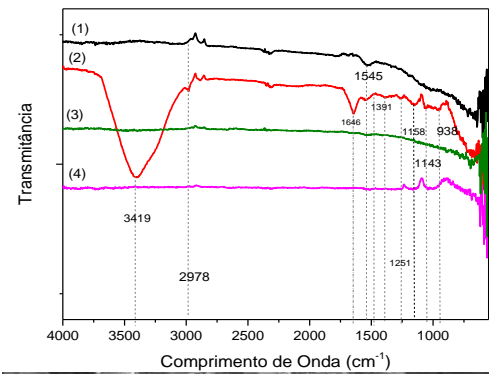


Figura 6: Espectros de FTIR e Micrografias do CA (1) bruto, (2) saturado, após tratamento (3) catódico e após 8 ciclos de adsorção-regeneração (4) catódica.

Mecanismo "self-cleaning" de regeneração eletroquímica

O mecanismo de regeneração do CA por processos eletroquímicos é esquematizado na Figura 8. A polarização catódica do eletrodo auxilia a eletrogeração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na superfície do CA (Etapa 1), esse processo é favorecido pelo fornecimento de O_2 ao sistema. As partículas de CA, por sua vez, não apenas auxiliam na produção de H_2O_2 , mas também podem atuar como um catalisador para a decomposição de peróxidos de hidrogênio em espécies altamente oxidantes ($\bullet\text{OH}$), conforme indicado na Etapa 2. O mecanismo da reação $\text{AC-H}_2\text{O}_2$ ocorre por transferência de elétrons, assim como o mecanismo de Haber-Weiss (Danilo H S Santos et al., 2020) e estão indicados de forma resumida nas Equações (7)-(9). Nesse caso, os radicais hidroxila que se formam na superfície do CA ou próximos a ela, estão muito mais próximos de quaisquer contaminantes adsorvidos (em comparação com o ânodo de trabalho). O que resulta na remoção de contaminantes na superfície do CA e, conseqüentemente, na sua regeneração (Etapa 3) (Mcquillan et al., 2018).

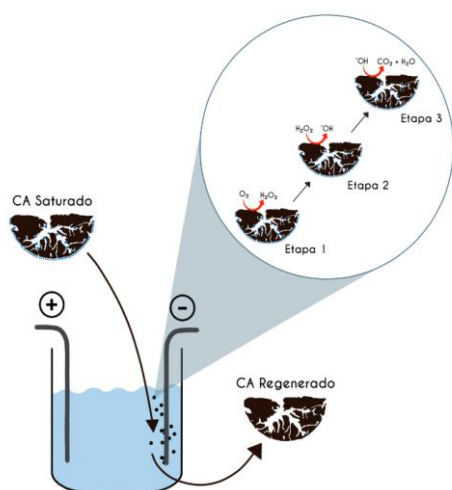
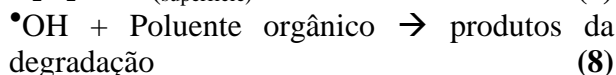
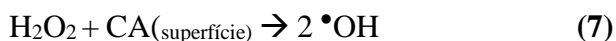


Figura 8: Esquematização do mecanismo de regeneração "self-cleaning" do CA por processos eletroquímicos.

CONCLUSÃO

De maneira geral é possível concluir que as metodologias empregadas nesse trabalho apresentaram proveitosa contribuição no que tange o processo de regeneração de CA. Considerando a natureza da metodologia aplicada no processo diferentes comportamentos foram observados, e estes estão diretamente associados a sensibilidade do adsorvente a técnica utilizada. A validação de um sistema "self-cleaning" sequencial AD-OX que permite a regeneração *in situ* do CA com baixo custo e com alta eficiência produzido nesse trabalho traz importantes contribuições para área.

REFERÊNCIAS

- Aguiar, J.E., de Oliveira, J.C.A., Silvino, P.F.G., Neto, J.A., Silva, I.J., Lucena, S.M.P., 2016. Correlation between PSD and adsorption of anionic dyes with different molecular weights on activated carbon. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 496, 125–131. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2015.09.054>
- Bañuelos, J.A., Rodríguez, F.J., Rocha, J.M., Bustos, E., Rodríguez, A., Cruz, J.C., Arriaga, L.G., Godínez, L.A., 2013. Novel Electro-Fenton Approach for Regeneration of Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 47, 7927–7933. <https://doi.org/10.1021/ES401320E>
- Bläker, C., Muthmann, J., Pasel, C., Bathen, D., 2019. Characterization of Activated Carbon Adsorbents – State of the Art and Novel Approaches. *ChemBioEng Rev.* 6, 119–138. <https://doi.org/10.1002/CBEN.201900008>
- da Silva Santos, D.H., Paulino, J.C.P.L., dos Santos Alves, G.F., de Magalhães Oliveira, L.M.T., de Carvalho Nagliate, P., da Silva Duarte, J.L., Meili, L., Tonholo, J., Zanta, C.L. de P. e. S., 2021. Effluent treatment using activated carbon adsorbents: a bibliometric analysis of recent literature. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 28, 32224–32235. <https://doi.org/10.1007/S11356-021-14267-W>
- Delmas, H., Creanga, C., Julcour-Lebigue, C., Wilhelm, A.M., 2009. AD-OX: A

- sequential oxidative process for water treatment—Adsorption and batch CWAO regeneration of activated carbon. *Chem. Eng. J.* 152, 189–194.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2009.04.040>
- Dewil, R., Mantzavinos, D., Poulios, I., Rodrigo, M.A., 2017. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. *J. Environ. Manage.* 195, 93–99.
<https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2017.04.010>
- Giri, B.S., Gun, S., Pandey, S., Trivedi, A., Kapoor, R.T., Singh, R.P., Abdeldayem, O.M., Rene, E.R., Yadav, S., Chaturvedi, P., Sharma, N., Singh, R.S., 2020. Reusability of brilliant green dye contaminated wastewater using corncob biochar and *Brevibacillus parabrevis*: hybrid treatment and kinetic studies.
<https://doi.org/ez9.periodicos.capes.gov.br/10.1080/21655979.2020.1788353> 11, 743–758.
<https://doi.org/10.1080/21655979.2020.1788353>
- Heidarinejad, Z., Rahmanian, O., Fazlzadeh, M., Heidari, M., 2018. Enhancement of methylene blue adsorption onto activated carbon prepared from Date Press Cake by low frequency ultrasound. *J. Mol. Liq.* 264, 591–599.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.100>
- Ho, Y.S., 2004. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Sci.* 2004 591 59, 171–177.
<https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.CF>
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465.
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
- Huling, S.G., Hwang, S., 2010. Iron amendment and Fenton oxidation of MTBE-spent granular activated carbon. *Water Res.* 44, 2663–2671.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.035>
- Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E., Ward, R.S., 2012. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environ. Pollut.* 163, 287–303.
<https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2011.12.034>
- Liu, S., Wang, Y., Wang, B., Huang, J., Deng, S., Yu, G., 2017. Regeneration of Rhodamine B saturated activated carbon by an electro-peroxone process. *J. Clean. Prod.* 168, 584–594.
<https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.09.004>
- Luo, Z., Fan, S., Liu, J., Liu, W., Shen, X., Wu, C., Huang, Y., Huang, G., Huang, H., Zheng, M., 2018. A 3D Stable Metal–Organic Framework for Highly Efficient Adsorption and Removal of Drug Contaminants from Water. *Polym.* 2018, Vol. 10, Page 209 10, 209.
<https://doi.org/10.3390/POLYM10020209>
- Lv, T., Li, D., Hong, Y., Luo, B., Xu, D., Chen, M., Shi, W., 2017. Facile synthesis of CdS/Bi₄V₂O₁₁ photocatalysts with enhanced visible-light photocatalytic activity for degradation of organic pollutants in water. *Dalt. Trans.* 46, 12675–12682.
<https://doi.org/10.1039/c7dt02151h>
- Mcquillan, R. V., Stevens, W., Mumford, K.A., 2018. The electrochemical regeneration of granular activated carbons : A review 355, 34–49.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.079>
- Muranaka, N.T., Polit, E., 2010. Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo Fenol 165.
- Pagalan, E., Sebron, M., Gomez, S., Salva, S.J., Ampusta, R., Macarayo, A.J., Joyno, C., Ido, A., Arazo, R., 2020. Activated carbon from spent coffee grounds as an adsorbent for treatment of water contaminated by aniline yellow dye. *Ind. Crops Prod.* 145, 111953.
<https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2019.111953>
- Salvador, F., Martin-Sanchez, N., Sanchez-Hernandez, R., Sanchez-Montero, M.J., Izquierdo, C., 2015. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II:

- Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. Microporous Mesoporous Mater. 202, 277–296.
<https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2014.08.019>
- Santana, R.M. da R., Charamba, L.C.V., do Nascimento, G.E., de Oliveira, J.G.C., Sales, D.C.S., Duarte, M.M.M.B., Napoleão, D.C., 2019. Degradation of Textile Dyes Employing Advanced Oxidative Processes: Kinetic, Equilibrium Modeling, and Toxicity Study of Seeds and Bacteria. *Water. Air. Soil Pollut.* 230. <https://doi.org/10.1007/S11270-019-4178-X>
- Santos, Danilo H.S., Duarte, J.L.S., Tavares, M.G.R., Tavares, M.G., Friedrich, L.C., Meili, L., Pimentel, W.R.O., Tonholo, J., Zanta, C.L.P.S., 2020. Electrochemical degradation and toxicity evaluation of reactive dyes mixture and real textile effluent over DSA® electrodes. *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 153, 107940.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107940>
- Santos, Danilo H S, Duarte, J.L.S., Tonholo, J., Meili, L., Zanta, C.L.P.S., 2020. Separation and Purification Technology Saturated activated carbon regeneration by UV-light , H₂O₂ and Fenton reaction. *Sep. Purif. Technol.* 250, 117112.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117112>
- Santos, D.H.S., Santos, J.P.T.S., Duarte, J.L.S., Oliveira, L.M.T.M., Tonholo, J., Meili, L., Zanta, C.L.P.S., 2022. Regeneration of activated carbon adsorbent by anodic and cathodic electrochemical process. *Process Saf. Environ. Prot.* 159, 1150–1163.
<https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2022.01.083>
- Santos, J.P.T. da S., Tonholo, J., de Andrade, A.R., Del Colle, V., Zanta, C.L. de P. e. S., 2020. The electro-oxidation of tetracycline hydrochloride in commercial DSA® modified by electrodeposited platinum. *undefined* 28, 23595–23609.
<https://doi.org/10.1007/S11356-020-09919-2>
- Silva, A.F. da, Duarte, J.L. da S., Meili, L., 2021. Different routes for MgFe/LDH synthesis and application to remove pollutants of emerging concern. *Sep. Purif. Technol.* 264, 118353.
<https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2021.118353>
- Sophia A., C., Lima, E.C., 2018. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 150, 1–17.
<https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2017.12.026>
- Suhas, Carrott, P.J.M., Ribeiro Carrott, M.M.L., Singh, R., Singh, L.P., Chaudhary, M., 2017. An innovative approach to develop microporous activated carbons in oxidising atmosphere. *J. Clean. Prod.* 156, 549–555.
<https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.04.078>
- Tang, S., Li, N., Qi, J., Yuan, D., Li, J., 2018. Degradation of phenol using a combination of granular activated carbon adsorption and bipolar pulse dielectric barrier discharge plasma regeneration. *Plasma Sci. Technol.* 20.
<https://doi.org/10.1088/2058-6272/AAA7E9>
- Tavares, M.G.R., Santos, H.S., Tavares, M.G., Duarte, L.S., Meili, L., Pimentel, R.O., 2020. Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solution by Fenton Reaction: Kinetic Study and Phytotoxicity Tests 231, 1–15.
<https://doi.org/10.1007/s11270-020-4465-6>
- Thiebault, T., Guégan, R., Boussafir, M., 2015. Adsorption mechanisms of emerging micro-pollutants with a clay mineral: Case of tramadol and doxepine pharmaceutical products. *J. Colloid Interface Sci.* 453, 1–8.
<https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2015.04.029>
- Wang, N., Zhao, Q., Xu, H., Niu, W., Ma, L., Lan, D., Hao, L., 2018. Adsorptive treatment of coking wastewater using raw coal fly ash: Adsorption kinetic, thermodynamics and regeneration by Fenton process. *Chemosphere* 210, 624–632.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.073>

Weng, C.H., Hsu, M.C., 2008. Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process. *Sep. Purif. Technol.* 64, 227–236.

<https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2008.10.006>

Yagub, M.T., Kanti Sen, T., Afroze, S., Ang, H., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review.

<https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>

Zanella, O., Tessaro, I.C., 2014. Desorption- and Decomposition-Based Techniques for the Regeneration of Activated Carbon 1447–1459.

<https://doi.org/10.1002/ceat.201300808>

Zhou, W., Meng, X., Ding, Y., Rajic, L., Gao, J., Qin, Y., Alshawabkeh, A.N., 2019.

“Self-cleaning” electrochemical regeneration of dye-loaded activated carbon. *Electrochem. commun.* 100, 85–89.

<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.01.025>