



INSTITUTO DE  
**PESQUISAS HIDRÁULICAS**



**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 IN-SITU DE CARVÃO ATIVADO  
GRANULAR CARREGADO COM SULFAMETOXAZOL**

**Fernando Bonotto Missiaggia**

**Porto Alegre, 2022.**

**Fernando Bonotto Missiaggia**  
**Bacharel em Engenharia Ambiental**

**REGENERAÇÃO ELETROQUÍMICA IN-SITU DE CARVÃO ATIVADO  
GRANULAR CARREGADO COM SULFAMETOXAZOL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental PPGRHSA, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

**Orientador: Prof. Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva**  
**Coorientador: Dr Alan Nelson Arenhart Heberle**

**Porto Alegre, 2022.**

### CIP - Catalogação na Publicação

Bonotto Missiaggia, Fernando  
REGENERAÇÃO ELETROQUÍMICA IN-SITU DE CARVÃO ATIVADO  
GRANULAR CARREGADO COM SULFAMETOXAZOL / Fernando  
Bonotto Missiaggia. -- 2022.  
71 f.

Orientador: Salatiel Wohlmuth da Silva.

Coorientador: Alan Nelson Arenhart Heberle.

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, 2022.

1. Carvão ativado granular. 2. Antibiótico. 3.  
Regeneração. 4. Processo eletroquímico. I. Wohlmuth da  
Silva, Salatiel, orient. II. Arenhart Heberle, Alan  
Nelson, coorient. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos André Bulhões Mendes

Vice-Reitora: Patricia Pranke

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

Diretor: Joel Goldenfum

Vice-Diretor: Alfonso Risso

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO  
AMBIENTAL

Coordenador: David Manuel Lelinho da Motta Marques

Coordenador: Salatiel Wohlmuth da Silva

FERNANDO BONOTTO MISSIAGGIA

**REGENERAÇÃO ELETROQUÍMICA IN-SITU DE CARVÃO ATIVADO  
GRANULAR CARREGADO COM SULFAMETOXAZOL**

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

Orientador: Prof. Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva

Coorientadora: Dr. Alan Nelson Arenhart Heberle

Banca examinadora:

Examinador(a): Prof.<sup>a</sup> Dra. Liliana Amaral Ferris

Programa: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Instituição: UFRGS

Examinador(a): Prof.<sup>a</sup> Dra. Jane Zoppas Ferreira

Programa: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

Instituição: UFRGS

Examinador(a): Prof.<sup>a</sup> Dra. Lúcia Helena Ribeiro Rodrigues

Programa: Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental

Instituição: UFRGS

Prof. Dr. David Manuel Lelinho da Motta Marques  
Coordenador do PPGRHSA

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por manter minha fé, força e coragem.

À minha família, pai, mãe e irmão.

À UFRGS.

Aos excelentes professores do IPH que tive contato.

Ao meu orientador, professor Salatiel Wohlmuth da Silva e coorientador, Alan Nelson Arenhart Heberle, pela oportunidade, ensinamentos, troca de ideias, convivência e parceria.

Aos amigos que fiz no IPH durante esses anos.

“Na vida, não existe nada a temer,  
mas a entender.”

**Marie Curie**

## RESUMO

Este trabalho buscou avançar na temática sobre a adsorção de poluentes emergentes (PE) em carvão ativado granular (CAG) e de regeneração do adsorvente em um reator eletroquímico. Foram realizados testes em escala de bancada com a utilização do antibiótico sulfametoxazol (SMX) como PE, que possui grande uso no Brasil e por ser constituinte do medicamento Bactrim®. Além disso, o SMX já foi detectado em águas superficiais do arroio Dilúvio da cidade de Porto Alegre, e para outras localidades, em águas subterrâneas e de reúso agrícola. Desse modo, foram investigados os seguintes itens: i) estudo do melhor pH de trabalho para regenerar o CAG carregado sem uso da eletroquímica; ii) avaliação dos melhores parâmetros de operação do reator eletroquímico para regeneração do CAG (densidade de corrente, tempo de operação, pH, tipo da solução eletrolítica, regeneração catódica ou anódica) e oxidação do SMX; iii) avaliação da capacidade do CAG em ser regenerado em 5 ciclos consecutivos. O CAG carregado após 24 horas em agitação com uma solução sintética de SMX foi submetido à dessorção em solução eletrolítica sem aplicação do processo eletroquímico. Nesta condição, o SMX apresentou melhor dessorção em pH básico devido à repulsão de cargas entre SMX e carvão. Nos testes eletroquímicos, manteve-se as condições operacionais: 10 g de CAG carregado após 24 horas em agitação com a solução de SMX; 1 L de solução eletrolítica; concentração da solução em 5 g/L; fonte em modo galvanostático; vazão de reciclo de 75 L/h; temperatura em 20 °C; processo em batelada. Para as melhores condições operacionais no reator eletroquímico, verificou-se após os 48 testes realizados que, eficiência próxima a 100% de regeneração do CAG carregado sem detecção do SMX no meio aquoso ao final de um dos testes foi encontrado quando utilizado: 5 mA/cm<sup>2</sup>, 15 min de operação, solução de NaCl (5 g/L), pH neutro e regeneração anódica (CAG próximo ao ânodo). As análises de carbono orgânico total (COT) apresentaram aumento da concentração ao longo dos testes, o que sugere perda de material particulado do carvão no meio líquido. A partir das melhores condições no reator, os ciclos de adsorção e regeneração da mesma porção do CAG foram avaliados. Houve uma perda da capacidade de regeneração do CAG de 50% após o terceiro ciclo, já no último, pôde-se recuperar apenas 21% da capacidade de adsorção do CAG. Desse modo, este trabalho serve como subsídio para novas propostas de regeneração *in-situ* de CAG carregado com poluentes emergentes em processos terciários de tratamento de água ou esgoto, além da possibilidade de oxidação dos PE dessorvidos.

**Palavras-chave:** Carvão ativado granular, antibiótico, regeneração e processo eletroquímico.

## ABSTRACT

This work seeks to advance the theme on the adsorption of emerging pollutants (EP) in granular activated carbon (GAC) and the regeneration of the adsorbent in an electrochemical reactor. Tests were carried out on a bench scale using the antibiotic sulfamethoxazole (SMX) as EP, which is widely used in Brazil and because it is a constituent of the drug Bactrim<sup>®</sup>. In addition, SMX has already been detected in surface waters of the Dilúvio stream in the city of Porto Alegre, and in other locations, in groundwater and agricultural reuse. Thus, the following items were investigated: i) study of the best working pH to regenerate the loaded GAC without using electrochemistry; ii) evaluation of the best operating parameters of the electrochemical reactor for GAC regeneration (current density, operating time, pH, type of electrolyte solution, cathodic or anodic regeneration) and SMX oxidation; iii) assessment of the ability of the GAC to be regenerated in 5 consecutive cycles. The GAC loaded after 24 hours in agitation with a synthetic solution of SMX was subjected to desorption in electrolytic solution without application of the electrochemical process. In this condition, SMX showed better desorption at basic pH due to charge repulsion between SMX and charcoal. In the electrochemical tests, the operational conditions were maintained: 10 g of GAC loaded after 24 hours in agitation with the SMX solution; 1 L of electrolyte solution; concentration of the solution at 5 g/L; source in galvanostatic mode; recycle flow of 75 L/h; temperature at 20 °C; batch process. For the best operating conditions in the electrochemical reactor, it was verified after the 48 tests carried out that, efficiency close to 100% of regeneration of the GAC loaded without detection of SMX in the aqueous medium at the end of one of the tests was found when used: 5 mA/ cm<sup>2</sup>, 15 min of operation, NaCl solution (5 g/L), neutral pH and anodic regeneration (GAC close to the anode). Total organic carbon (TOC) analyzes showed an increase in concentration throughout the tests, which suggests loss of particulate matter from coal in the liquid medium. From the best conditions in the reactor, the cycles of adsorption and regeneration of the same portion of the GAC were evaluated. There was a loss of 50% of the regeneration capacity of the GAC after the third cycle, whereas in the last one, only 21% of the adsorption capacity of the GAC could be recovered. Thus, this work serves as subsidy for new proposals for in-situ regeneration of GAC loaded with pollutants emerging in tertiary water or sewage treatment processes, in addition to the possibility of oxidation of desorbed EP.

**Keywords:** Granular activated carbon, antibiotic, regeneration and electrochemical process.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2 OBJETIVO.....</b>	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
3.1 POLUENTES EMERGENTES .....	14
3.2 PROBLEMÁTICA DA CONTAMINAÇÃO POR FÁRMACOS .....	15
3.3 O ANTIBIÓTICO SULFAMETOXAZOL .....	16
3.4 ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EM CARVÃO ATIVADO PÓS- TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUAS E EFLUENTES .....	18
3.5 ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EM CARVÃO ATIVADO.....	19
<b>3.5.1 Mecanismos de adsorção.....</b>	<b>19</b>
<b>3.5.2 Regeneração do carvão ativado.....</b>	<b>20</b>
<b>3.5.3 Regeneração do CAG via oxidação eletroquímica avançada (OEA).....</b>	<b>21</b>
<b>3.5.4 Parâmetros operacionais que influenciam a OEA .....</b>	<b>26</b>
3.5.4.1 <i>Material de eletrodo .....</i>	26
3.5.4.2 <i>Densidade de corrente.....</i>	27
3.5.4.3 <i>Outros parâmetros.....</i>	28
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>29</b>
4.1 REAGENTES .....	29
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR (CAG).....	31
<b>4.2.1 Padronização granulométrica .....</b>	<b>31</b>
<b>4.2.2 Análises morfológicas por MEV-EDS .....</b>	<b>31</b>
<b>4.2.3 Determinação dos grupos funcionais por FTIR .....</b>	<b>31</b>
<b>4.2.4 Análise do pH de Ponto de Carga Zero (PCZ) .....</b>	<b>32</b>
<b>4.2.5 Cinética de adsorção.....</b>	<b>32</b>
<b>4.2.6 Dessorção do SMX em diferentes pH sem aplicação da OEA.....</b>	<b>33</b>
4.3 PROCESSO ELETROQUÍMICO .....	33
<b>4.3.1 Reator eletroquímico e operação .....</b>	<b>33</b>
<b>4.3.2 Condições Operacionais.....</b>	<b>35</b>
4.3.2.1 <i>Condições operacionais variáveis.....</i>	35
4.3.2.2 <i>Tempo de Operação.....</i>	36

4.3.2.3 Regeneração do CAG em diferentes ciclos de adsorção-regeneração .....	36
4.3.2.4 Consumo energético do processo eletroquímico .....	37
4.4 ANÁLISES .....	37
4.4.1 pH.....	38
4.4.2 Condutividade.....	38
4.4.3 Carbono orgânico total .....	38
4.4.4 Cromatografia líquida de alta eficiência .....	38
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>39</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAG .....	39
5.1.1 MEV-EDS.....	39
5.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	41
5.1.3 Ponto de Carga Zero .....	42
5.1.4 Cinética de adsorção.....	43
5.1.5 Dessorção sem a aplicação da OEA .....	44
5.2 REATOR ELETROQUÍMICO.....	46
5.2.1 Determinação da melhor condição operacional.....	46
5.2.2 Determinação do melhor tempo de operação no reator eletroquímico .....	51
5.2.3 Ciclos de regeneração.....	53
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>55</b>
<b>7 TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>57</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Rotas de contaminação por fármacos.....	16
Figura 2 – Estrutura química do sulfametoxazol (SMX). ....	17
Figura 3 – Formas de oxidação dos compostos orgânicos no processo de OEA. ....	23
Figura 4 – Esquema geral de oxidação dos compostos contaminantes (R) por OEA em eletrodos de ADE® (A) e em DDB (B).....	25
Figura 5 – Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.....	29
Figura 6 – Reator eletroquímico utilizado na regeneração eletroquímica do CAG. ....	34
Figura 7 – Sistema de regeneração do carvão ativado granular (CAG) via processo de OEA. ....	35
Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado granular (CAG) de casca de coco.....	40
Figura 9 – Espectroscopia por dispersão de elétrons.....	41
Figura 10 – Resultado da Espectrometria por Transformada de Fourier (FTIR) do carvão ativado granular (CAG) de casca de coco. ....	42
Figura 11 – Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) em função do pH.....	43
Figura 12 – Cinética de adsorção do sulfametoxazol (SMX) no carvão ativado granular (CAG) em mgSMX/gCAG.....	43
Figura 13 – Dessorção do SMX adsorvido ao CAG em mgSMX/gCAG (A) e em percentual (B).....	45
Figura 14 – Distribuição das espécies do sulfametoxazol (SMX) em função do pH.....	45
Figura 15 – Regeneração do CAG junto ao ânodo para as diferentes condições operacionais no reator eletroquímico.....	48
Figura 16 – Regeneração do CAG junto ao cátodo para as diferentes condições operacionais no reator eletroquímico.....	49
Figura 17 – Resultados do COT para os processos de regeneração do CAG nas diferentes condições operacionais avaliadas. ....	51
Figura 18 – Resultado da otimização do tempo de operação (A) e as respectivas análises de COT (B), início e fim para cada teste.....	52
Figura 19 – Resultado dos ciclos de regeneração de CAG.....	53

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Potencial de oxidação, entalpia de adsorção e poder de oxidação para os diferentes materiais de ânodo em meio ácido. ....	22
Tabela 2 – Especificação do CAG de casca de coco de acordo com o fabricante. ....	30

## 1 INTRODUÇÃO

O impacto ambiental oriundo das atividades antrópicas desenvolvidas no cotidiano da população altera as características físicas, químicas ou biológicas do meio ambiente (BRASIL, 1986). Esse desequilíbrio entre a poluição ambiental e o meio ambiente decorre da incapacidade de absorver e neutralizar esses efeitos negativos, que, em consequência, causam impactos difusos, atingindo recursos hídricos, solo e ar (ANDRADE, 2015).

Os diferentes ecossistemas que recebem as substâncias indesejadas produzidas de forma antrópica tentam atenuar de forma natural a poluição e degradação ambiental gerada, sendo um exemplo muito comum o desague de efluentes urbanos e industriais nas bacias hidrográficas devido a tratamentos unitários ineficazes (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Ao passo que os efluentes se tornam cada vez mais complexos, devido à adição de novos contaminantes e/ou interação de compostos. Por isso, sistemas de tratamento são aprimorados, e novas tecnologias são utilizadas para remoção destes compostos detectados, contudo, nem sempre é possível aliar um processo de tratamento adequado (METCALF & EDDY, 2016).

Na contaminação dos recursos hídricos por efluentes estão presentes, em diferentes concentrações, os poluentes emergentes (PE). Esses começaram a ser estudados e monitorados, no Brasil, na metade dos anos 90 pelos trabalhos de Lanchote et al. (2000), com pesquisas na detecção de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas. Além desses trabalhos, também foram realizados estudos por Stumpf et al. (1997) que pesquisaram a presença de pesticidas em águas de abastecimento e de subprodutos do processo de desinfecção no Estado do Rio de Janeiro. A literatura aborda inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos que compreendem os PE, sendo alguns persistentes à biodegradação aquática e bioacumulativos. Além disso, seus efeitos no organismo humano não são totalmente conhecidos, principalmente, devido a exposições prolongadas a concentrações muito baixa dessas substâncias, fato que pode implicar em dano genético, câncer, problemas endócrinos e outros (MANAHAN, 2013).

Dentre os PE, estão presentes fármacos de diversas classes, como os antibióticos, os analgésicos, os reguladores lipídicos, os anti-inflamatórios, os hormônios, os pesticidas, entre outros (RAMÍREZ-MALULE; QUIÑONES-MURILLO; MANOTAS-DUQUE, 2020). Essas substâncias são detectadas em ambientes naturais, geralmente, na ordem de partes por milhão (ppm), partes por bilhão (ppb), ou até mesmo, partes por trilhão (ppt) (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Fármacos como antibióticos, anti-inflamatórios, analgésicos e hormônios já foram detectados em diferentes matrizes ambientais brasileiras (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013). O antibiótico

sulfametoxazol (SMX), constituinte do medicamento Bactrim<sup>®</sup>, o qual possui grande uso no Brasil, já foi detectado em águas superficiais do arroio Dilúvio da cidade de Porto Alegre que desagua no lago Guaíba (ARSAND et al., 2020).

Quando os medicamentos são ingeridos, uma parte é metabolizada pelo organismo e outra fração é eliminada em sua forma original por fezes e urina. Posteriormente encaminhada para a rede de coleta de esgoto sanitário que termina nas estações de tratamento de esgoto (MELO et al., 2009). Entretanto, os sistemas convencionais de lodos ativados e anaeróbio de fluxo ascendente, que tratam os efluentes urbanos do Brasil (CHERNICHARO et al., 2018), muitas vezes, não possuem sistemas unitários avançados e não foram projetados para eliminar os PE (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011). Por conseguinte, após o tratamento convencional, o efluente ainda possui o princípio ativo e/ou seus metabólitos, os quais acabam sendo lançados em mananciais hídricos (TAMBOSI et al., 2010).

Posteriormente, a água é captada nestes mananciais para servir ao abastecimento público, passando mais uma vez por processos unitários convencionais não aptos à remoção dos contaminantes. Portanto, é necessário estudar tecnologias capazes de removê-los. Uma das soluções para remover ou diminuir a concentração dos PE pode ser feita com a adição de uma etapa unitária de adsorção dos compostos indesejados em carvão ativado granular ou pó (CAG ou CAP) (NARBAITZ; KARIMI-JASHNI, 2012; NARBAITZ; MCEWEN, 2012).

Quando utilizado CAG ou CAP para remoção de contaminantes, o material adsorvente, após determinado tempo, ficará em equilíbrio com o contaminante, sendo necessárias etapas de regeneração para que o carvão volte a obter propriedades de adsorção (BERENGUER et al., 2010; WANG; BALASUBRAMANIAN, 2009). Usualmente, são empregados sistemas tradicionais de regeneração, como os processos térmicos, que necessitam de um processo de separação do carvão ativado, alta demanda energética e elevados custos. Por alternativa ao processo tradicional, a regeneração do carvão ativado via oxidação eletroquímica avançada (OEA) pode ser uma opção, pois pode ser aplicada *in situ*, diminuindo a quantidade de operações unitárias e consumo energético, podendo ainda, degradar e mineralizar os PE e compostos orgânicos presentes no carvão ativado (FERRÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2021; LIU et al., 2017; NARBAITZ; KARIMI-JASHNI, 2012; ZHOU et al., 2019).

A OEA tem a vantagem de usar apenas o elétron como reagente para formar radical hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), ozônio ( $\text{O}_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), além de, em alguns casos, realizar a oxidação direta dos contaminantes na superfície do eletrodo. Ademais, dependendo dos íons presentes na solução, pode haver, paralelamente, a formação de espécies oxidantes baseadas em cloro ou sulfato. Entretanto, o  $\text{HO}^\bullet$  é o mais desejado, pois possui o segundo maior

potencial de oxirredução, com  $E^0 = 2,8$  V/SHE, além de não ser seletivo na degradação dos contaminantes (MIKLOS et al., 2018; MURANAKA, 2010).

Desse modo, esta dissertação de mestrado pretende avançar nesta temática sobre a adsorção do antibiótico SMX em CAG, seguido da regeneração do potencial de adsorção do carvão e posterior oxidação do adsorvato por processo eletroquímico avançado.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o uso da oxidação eletroquímica avançada na regeneração do carvão ativado granular carregado por sulfametoxazol com concomitante remoção do antibiótico do meio aquoso.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do presente estudo são:

- Determinação das características físicas, químicas e morfológicas do adsorvente utilizado para compreensão dos fenômenos de adsorção envolvidos;
- Avaliação da influência do pH da solução eletrolítica sem aplicação da oxidação eletroquímica avançada na dessorção do SMX do carvão ativado granular;
- Determinação dos melhores parâmetros operacionais aplicados ao processo de oxidação eletroquímica avançada para regenerar e oxidar o SMX adsorvido ao carvão ativado granular;
- Avaliação da perda da eficiência de regeneração após 5 ciclos de adsorção/regeneração.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 POLUENTES EMERGENTES

De acordo com Geissen et al. (2015), os Poluentes Emergentes (PE) podem ser definidos como sintéticos ou químicos naturais que não são comumente monitorados no meio ambiente, mas que possuem potencial para atingi-lo e causar efeitos conhecidos e desconhecidos no ecossistema e/ou para a saúde humana. Os PE são representados por uma gama de compostos químicos que já foram detectados no meio ambiente devido às ações antrópicas resultante das atividades domésticas, industriais, agricultura e de saúde pública (RAMÍREZ-MALULE; QUIÑONES-MURILLO; MANOTAS-DUQUE, 2020). Diariamente os PE são carregados por eventos de precipitação, percolação e infiltração no solo ou pelo desague direto dos efluentes nos sistemas de coleta de esgoto e, ainda assim, a CONAMA 430/11 não estabelece parâmetros legais que fixem limites para emissão no corpo hídrico.

A detecção de novos contaminantes está associada ao avanço de técnicas de instrumentação analítica sensível que evoluíram significativamente nas últimas décadas, que podem detectar concentrações em pg/L, tornando-se fundamentais para análises qualitativas e quantitativas de substâncias nas amostras ambientais (MANAHAN, 2013; SILVA, 2018).

Os PE podem variar em sua composição, sendo divididos em: (i) poluentes orgânicos persistentes (POP) e compostos polares (pesticidas, fármacos, produtos químicos), (ii) inorgânicos (metais), (iii) partículas, como os nano e microplásticos, sendo este último com poucos estudos em relação ao seu impacto ambiental (GEISSEN et al., 2015). A quantidade de PE já detectada em ambientes aquáticos, na União Europeia, já passa de 700 e estão associados a novos estudos para avaliar às suas consequências no meio ambiente (GEISSEN et al., 2015). Os efeitos causados pelos PE sobre os organismos vivos não são claramente conhecidos, tanto em relação à absorção quanto à bioacumulação. Além disso, os resultados da exposição a esses contaminantes podem aparecer apenas décadas mais tarde (SIMÕES, 2013).

A problemática da remoção dos PE em águas e efluentes está na dificuldade dos processos unitários convencionais de tratamento em eliminá-los (TAMBOSI et al., 2010). Esse fato pode ocorrer por diferentes variáveis, como, configuração dos processos unitários da planta de tratamento, operação da estação de tratamento, estruturas não dimensionadas corretamente e diferentes características físico-química dos PE. Na maioria dos casos a capacidade de removê-los, por meio desses tratamentos, está relacionada com a sorção no lodo biológico e/ou sua biodegradabilidade (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; RAMÍREZ-

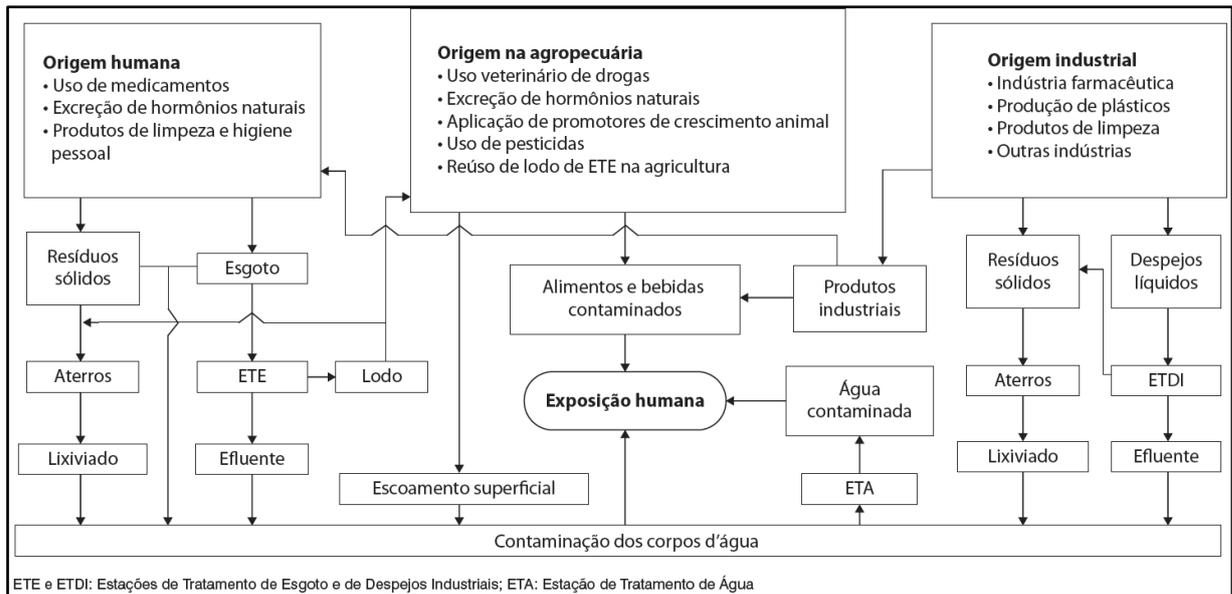
MALULE; QUIÑONES-MURILLO; MANOTAS-DUQUE, 2020; TAMBOSI et al., 2010). Além disso, alguns PE possuem baixa biodegradabilidade por oxidação biológica, como constado por Stasinakis et al., (2013), e podem apresentar efeitos tóxicos a bactéria *V. fischeri* quando tratados por sistemas de lodos ativados (TOBAJAS et al., 2016). Ainda, de acordo com Köck-Schulmeyer et al., (2013), em alguns casos, a concentração de PE na saída da estação de tratamento de esgoto é maior do que na entrada devido aos processos de dessorção que ocorrem.

### 3.2 PROBLEMÁTICA DA CONTAMINAÇÃO POR FÁRMACOS

O maior número de estudos e publicações relacionados aos PE envolvem os fármacos, que representam cerca de 30% das publicações científicas (RAMÍREZ-MALULE; QUIÑONES-MURILLO; MANOTAS-DUQUE, 2020). Segundo diferentes trabalhos, as concentrações de antibióticos nos esgotos podem variar devido ao consumo per capita, facilidade de compra, prescrição e variações de sazonalidade (BASTOS, 2012; SILVA, 2018). Uma relação direta a esse fato é o aumento populacional e a possibilidade de compra de medicamentos sem prescrição médica. Aliado a isso, uma elevada quantidade de farmácias e novos medicamentos desenvolvidos que, conseqüentemente, não serão eliminados de forma completa nos sistemas de tratamento (ARSAND et al., 2020; RAMÍREZ-MALULE; QUIÑONES-MURILLO; MANOTAS-DUQUE, 2020).

A maioria dos fármacos não possui regulamentação e, assim como outros PE, os efeitos negativos não são totalmente conhecidos para a biota, além de provocar resistência bacteriana a antibióticos (RAMÍREZ-MALULE; QUIÑONES-MURILLO; MANOTAS-DUQUE, 2020). A exposição do ser humano ao uso direto ou indireto dos produtos farmacêuticos pode ser visualizado pela Figura 1, sendo o consumo direto do medicamento, por decisão do usuário, e por consumo indireto, seja por águas contaminadas, alimentos ou bebidas. Além dos fármacos, a Figura 1 aborda o uso de produtos de origem humana, agropecuária e industrial, que acabam contaminando os recursos hídricos, podendo atingir os reservatórios de abastecimento público.

Figura 1 – Rotas de contaminação por fármacos.



Fonte: Aquino; Brandt e Chernicharo, (2013).

Diversos fármacos já foram detectados no esgoto doméstico, água superficial e subterrânea em concentrações de  $\mu\text{g/L}$  até o  $\text{ng/L}$ , como por exemplo, os antibióticos, antilipêmicos, anti-inflamatórios, analgésicos, anti-hipertensivos (SIMÕES, 2013). De acordo com Aquino, Brandt e Chernicharo, (2013), os fármacos são complexos ativos desenvolvidos e usados com o objetivo de promover efeitos biológicos específicos nos organismos. Em seu balanço de massa no organismo, parte é metabolizada e outra excretada, sendo a última, em forma original, conjugada ou como metabólitos (TAMBOSI et al., 2010).

### 3.3 O ANTIBIÓTICO SULFAMETOXAZOL

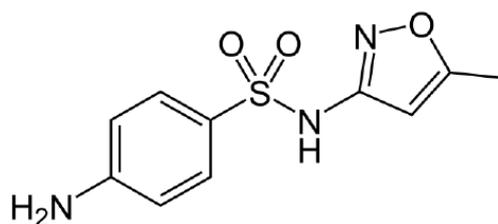
Existem diversas classes de antibióticos, como as tetraciclina, sulfonamidas, macrolídeos e fluoroquinolonas, sendo a penicilina a precursora (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013). No grupo das sulfonamidas está presente o sulfametoxazol (SMX), um antigo antibiótico que iniciou sua participação no mercado nos anos 40 (AVISAR; LESTER; RONEN, 2009). Esse, quando eliminado do organismo, possui dificuldade de ser removido em estações de tratamento de esgotos. O SMX já foi detectado em diferentes ambientes: águas superficiais (KOLPIN et al., 2002), água para reúso na agricultura (PEDERSEN; SOLIMAN; SUFFET, 2005), e em águas subterrâneas (AVISAR; LESTER; RONEN, 2009; KARTHIKEYAN; MEYER, 2006). Desse modo, o SMX

será objeto de estudo deste trabalho por compor, junto da trimetropina (TRI), o medicamento Bactrim<sup>®</sup>, de grande uso no Brasil (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

De forma simplificada, o SMX atua em conjunto com o TRI, e, segundo Dias (2015), bloqueiam duas enzimas que catalisam estágios sucessivos na biossíntese do ácido folínico no microrganismo, composto essencial para a bactéria. O SMX é frequentemente eficaz em caso de uso isolado no tratamento de infecções no trato urinário, pneumonia, bronquite crônica, meningite meningocócica e toxoplasmose (PEREIRA et al., 2015; PESQUEIRA, PEREIRA, SILVA, 2020).

O SMX é uma substância que possui um radical amina (-NH<sub>2</sub>), grupo sulfonamida (SO<sub>2</sub>NH-) e um anel benzênico (Figura 2). Possui características anfóteras, que dependendo do pH o qual estiver inserido, pode doar prótons ou recebê-los. O equilíbrio químico pode ocorrer em pH = 1,6 (pK<sub>a1</sub>) e em pH = 5,7 (pK<sub>a2</sub>), sendo que, quando pH < pK<sub>a1</sub>, o SMX estará protonado, quando pK<sub>a1</sub> < pH < pK<sub>a2</sub> o SMX estará neutro e, quando pH > pK<sub>a2</sub>, a estrutura estará desprotonada (SOUZA, 2015).

Figura 2 – Estrutura química do sulfametoxazol (SMX).



A respeito dos efeitos adversos de seu uso, Capleton et al., (2006) avaliaram a toxicidade da exposição humana ao descarte de medicamentos de origem veterinária no meio ambiente. O estudo envolveu diversos grupos de fármacos, sendo que, para a sulfonamida, foi concluído que ela possui elevado potencial de atingir o meio ambiente após o uso animal e alta toxicidade.

Isidori et al. (2005), avaliaram a toxicidade de 6 diferentes antibióticos, constatando a possibilidade do SMX em mutar a bactéria da salmonela (*Salmonella Typhimurium*). Além disso, em uma possível contaminação do solo, o SMX pode alterar o crescimento de plantas e de sementes em concentrações de 300 mg/L, quando expostas por 45 dias. Ademais, concluíram que a sulfonamida apresenta moderada toxicidade para organismos terrestres, e que também devem ser consideradas com potenciais efeitos tóxicos sobre crustáceos e algas.

### 3.4 ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EM CARVÃO ATIVADO PÓS-TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUAS E EFLUENTES

O tratamento convencional de efluentes urbanos, mais especificamente o esgoto doméstico, acaba tendo como principal processo para eliminação de sua carga orgânica e nutrientes o processo convencional. Esse normalmente pode variar de acordo com o tipo de estação de tratamento e de acordo com o projetista, porém, os mais utilizados são reatores anaeróbios (UASB), lodos ativados e lagoas de maturação (CHERNICHARO et al., 2018). Alguns projetos mais sofisticados podem unir mais de uma etapa com o objetivo de eliminar a maior quantidade de carga que possa causar um desequilíbrio no recurso hídrico receptor deste efluente. Na grande maioria, os processos unitários utilizados conseguem atingir somente ao nível secundário do tratamento que compreende a remoção da demanda biológica de oxigênio dissolvida e em suspensão, sólidos suspensos e sólidos sedimentáveis. O nível terciário do tratamento que visa remoção de nutrientes (fósforo e nitrogênio), metais pesados, compostos não biodegradáveis e organismos patogênicos depende de processos mais tecnológicos e bem projetados (CHERNICHARO et al., 2018; SPERLING, 2014).

Assim como o processo de tratamento de efluentes, as estações de tratamento de água também adotam uma concepção convencional que compreende o sistema de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção. Esse consegue atender as normas legais necessárias para distribuição aos centros urbanos, porém, assim como os efluentes, não foram projetadas para eliminar os PE, que podem ser removidos dependendo de fatores operacionais e das características da substância, mas a grande maioria retorna aos recursos hídricos como no caso dos efluentes tratados ou acabam sendo distribuídos junto à água potável (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013).

Uma alternativa que pode ser utilizada, em sistemas terciários de tratamento de água e esgoto, é a adsorção de PE em CAG. No tratamento de água, o sistema contendo CAG poderia ser implementado logo após o sistema de filtração, e, para o sistema de esgoto, após à clarificação do efluente. Em ambos os casos, o processo de regeneração do CAG dar-se-ia *in situ* via processo de OEA.

### 3.5 ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES EM CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado granular (CAG) ou carvão ativado em pó (CAP) são materiais carbonáceos porosos que passaram por um processo de pirólise para sua formação. Esse processo realiza a combustão da matéria orgânica em ambientes anaeróbios em elevadas temperaturas. Com isso, o material elimina gases os quais formam poros que caracterizam a sua área superficial interna (BEZERRA, 2012). Os materiais com altos teores de carbono podem ser utilizados para sua fabricação, sendo algum deles: sementes, ossos, carvões minerais, madeira, endocarpo do coco, plástico e pneu (MANGUEIRA, 2014).

A ativação dos carvões ativados busca eliminar alcatrão, creosoto, naftas e outros resíduos que possam diminuir a área e o volume dos poros. Esse processo ocorre posterior ao processo da pirólise, a qual pode ser feita de duas maneiras, de forma física e/ou química. Na física ocorrem reações entre carbono (carvão) e gases como dióxido de carbono e vapor de água em temperaturas entre 800 °C e 1100 °C. Já a química, ocorre no carvão ainda não carbonizado com o uso de agentes químicos como, ácido fosfórico, hidróxido de sódio, cloreto de zinco, entre outros, e posterior aplicação da pirólise (BEZERRA, 2012; RAMOS et al., 2009).

Os materiais carbonáceos CAP e CAG possuem capacidade de adsorção física de gases e líquidos, sendo utilizados em grande escala no tratamento de água para remoção de odor e sabor, causados por metilisoborneol (MIB) e geosmina (TEIXEIRA, 2020). Além disso, sua versatilidade como materiais adsorventes pode ser utilizada para eliminar outros contaminantes, como por exemplo, metais, fármacos, pesticidas, corantes etc. (BACHMANN; CALVETE; FÉRIS, 2021; HARO et al., 2021; COSTA et al., 2020; MARQUES et al., 2017; NARBAITZ; MCEWEN, 2012).

#### 3.5.1 Mecanismos de adsorção

Os mecanismos de adsorção entre o adsorvato e o adsorvente ocorrem de 4 maneiras: i) transferência de massa do meio aquoso; ii) convecção pela camada limite do adsorvente; iii) difusão molecular para os sítios do adsorvente e iv) adsorção nos microporos disponíveis do adsorvente (METCALF; EDDY, 2016).

O processo de adsorção é realizado de forma química, com a formação de monocamadas (interações pelas forças eletrostáticas e ligações covalente), e física, por multicamadas (forças de *Van der Waals*) (RUTHVEN, 1984). Um melhor entendimento das características de adsorção é realizado por meio de estudo cinético, a fim de conhecer o tempo de residência até

a saturação e a massa de material que pode ser adsorvido pelo teste das isotermas de equilíbrio. Além disso, outros fatores que influenciam são o conhecimento do material adsorvente (ponto de carga zero, grupos funcionais, morfologia) e as informações do contaminante, como  $pK_a$ , solubilidade, concentração inicial etc. (SOUZA, 2015).

A capacidade teórica de adsorção de um adsorvato é determinada pelas isotermas, definida pelo equilíbrio da reação entre o carvão ativado e os contaminantes, em outras palavras, a taxa de adsorção dos contaminantes se iguala à taxa de remoção indicando uma saturação do material (PICCIN, 2013). Essa análise busca o tempo necessário para o CAG chegar à saturação, com isso é possível entender qual o tempo para saturar uma determinada porção de CAG que será aplicado no processo eletroquímico avançado (BOUAZIZ et al., 2017).

### **3.5.2 Regeneração do carvão ativado**

Em contrapartida do uso múltiplo do carvão, a regeneração do carvão ativado torna-se necessária para melhor reaproveitamento do material, evitando sua posterior incineração ou disposição final em aterros sanitários, prevenindo possíveis contaminações, e por ser favorável economicamente (MARQUES et al., 2017).

A regeneração do CAG pode ter duas vertentes, a busca pela regeneração sem destruição dos compostos contaminantes adsorvidos ou a regeneração seguida da mineralização dos compostos. Tanto contaminantes orgânicos, como inorgânicos podem ser removidos do material adsorvente, entretanto, técnicas que utilizam regeneração com solvente, água quente e vapores, apenas dessorvem o produto no meio, sem destruir suas cadeias químicas, desse modo, cria-se um passivo ambiental (SALVADOR et al., 2015).

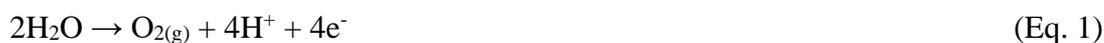
Métodos regenerativos por micro-ondas, reação de Fenton, eletroquímica, combustão, microbiológico e por vácuo já foram testados como alternativas promissoras ao reúso do carvão ativado (SALVADOR et al., 2015; ZANELLA, 2015; ZHOU et al., 2019). Entre eles, o processo convencional utilizado é o processo térmico, no entanto, quando utilizado, é necessária elevada quantidade de energia, também existe a possibilidade de gaseificação do carvão com perda da massa entre 10% e 20% (FERRÁNDEZ-GÓMEZ; CAZORLA-AMORÓS; MORALLÓN, 2021). Desse modo, existe a necessidade de emprego de técnicas capazes de regenerar o carvão seguido da mineralização dos contaminantes dessorvidos, em um único processo.

Há trabalhos já publicados com o uso do processo eletroquímico para regeneração do CAG em escala laboratorial, com regenerações que podem chegar próximas a 100%

(DELPEUX-OULDRIANE et al., 2015; NARBAITZ; KARIMI-JASHNI, 2012; WANG; BALASUBRAMANIAN, 2009). Esse possui algumas vantagens, por exemplo, utiliza o elétron para realizar reações de oxirredução e formar reagentes com alto poder oxidativo, capazes de reduzir a contaminação, não sendo necessário o uso produtos químicos para regenerar o carvão, podendo ser operado em diferentes temperaturas, difícil ocorrência de danos aos poros e pode ser realizado *in-situ* (SALVADOR et al., 2015; WANG; BALASUBRAMANIAN, 2009)

### 3.5.3 Regeneração do CAG via oxidação eletroquímica avançada (OEA)

A OEA é um processo que pode ser utilizado para o tratamento dos PE (FRONTISTIS; MANTZAVINOS; MERIÇ, 2018; SONG et al., 2018b; YAO; ZHANG; DONG, 2021; ZANELLA et al., 2017). Essa técnica envolve a aplicação de um potencial elétrico ou corrente elétrica entre o ânodo (oxidação – Equação 1) e cátodo (redução – Equação 2), ambos contidos em um reator eletroquímico, desencadeando a geração de oxidantes que podem interagir com os contaminantes.



Os mecanismos envolvidos na regeneração do CAG pela OEA podem ser explicados em 4 etapas, i) dessorção dos PE adsorvidos pelas reações de oxirredução da molécula de água do meio líquido que alteram o pH; ii) reação entre os PE e os produtos da hidrólise salina (ex:  $\text{Na}^+ + \text{PE}$ ), que podem reagir e formar compostos menos oxidantes, além de promover a dessorção por melhorar a solubilidade do composto secundário gerado; iii) eletrodessorção pela repulsão de cargas entre CAG e PE promovida pela passagem de corrente; iv) oxidação das espécies dessorvidas no meio aquoso por meios diretos e/ou indiretos (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018).

A interação entre espécies oxidantes geradas pela OEA e PE pode resultar na redução de toxicidade do meio líquido (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018; SILVA, 2018). Esse processo possibilita ainda reduzir íon metálicos, íons cianeto, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e derivados sem a necessidade de produtos químicos, usando o elétron como agente oxidante (NASCIMENTO et al., 2017).

Na OEA, a conversão da matéria orgânica em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos é denominada de mineralização (combustão), podendo ocorrer ainda, a oxidação de compostos não biodegradáveis a biodegradáveis, e essas reações dependem dos materiais utilizados no ânodo, podendo ser de  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , Pt,  $\text{SnO}_2$ , Diamante Dopado com Boro (DDB), da corrente ou potencial aplicado, do tipo de íons presentes etc. (COMNINELLIS, 1994; KAPAŁKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2010).

As reações entre os contaminantes orgânicos e radicais hidroxilas ( $\text{HO}^\bullet$ ) competem com as reações de evolução de oxigênio (KAPAŁKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2010). O que governa a melhor oxidação dos contaminantes são os diferentes materiais utilizados como ânodo (Tabela 1), sendo o material de DDB mais favorável à produção de  $\text{HO}^\bullet$  ( $E^\circ = \text{HO}^\bullet / \text{H}_2\text{O} = 2,87 \text{ V}$ ), ou seja, maior potencial de oxidação do ânodo, e menor adsorção entre radical e eletrodo (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018; PANIZZA, 2010). Já o material de  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  (Ânodo Dimensionalmente Estável, ADE<sup>®</sup>) possui uma maior interação com o  $\text{HO}^\bullet$  na superfície do material, ou seja, possui uma maior entalpia de adsorção entre eletrodo e o radical (KAPAŁKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2010; MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018).

Tabela 1 – Potencial de oxidação, entalpia de adsorção e poder de oxidação para os diferentes materiais de ânodo em meio ácido.

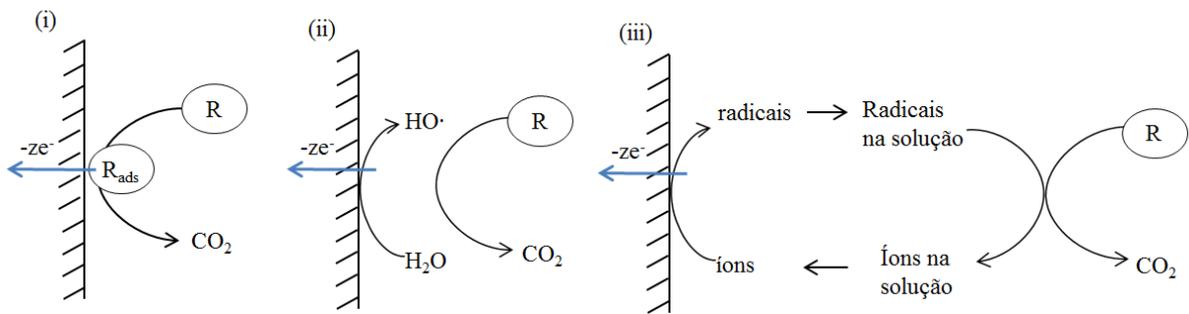
Eletrodos	Potencial de oxidação (V)	Entalpia de adsorção (M- $\text{HO}^\bullet$ )	Poder de oxidação do ânodo
$\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$	1,4-1,7		
$\text{IrO}_2\text{-TaO}_5$	1,5-1,8		
Ti/Pt	1,7-1,9		
Ti/ $\text{PbO}_2$	1,8-2,0		
Ti/ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$	1,9-2,2		
P-Si/DDB	2,2-2,6		

Fonte: Adaptado de Kapałka, Fóti, Comninellis (2010).

Em regra, para os eletrodos de DDB (eletrodos não ativos), menor será a interação entre o  $\text{HO}^\bullet$  e a superfície do ânodo (adsorção física), assim, maior será a cinética de reação entre  $\text{HO}^\bullet$  e a matéria orgânica. Por outro lado, eletrodos revestidos de óxidos metálicos (eletrodos ativos), a interação entre o  $\text{HO}^\bullet$  e a superfície do ânodo será maior (adsorção química), desse

modo, haverá o consumo desses radicais para formação de óxidos metálicos e reações de evolução de oxigênio, diminuindo a eficiência do processo (KAPAŁKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2010). A OEA pode oxidar os PE de três diferentes formas (Figura 3) (MOREIRA et al., 2017; PANIZZA, 2010; SILVA, 2018):

Figura 3 – Formas de oxidação dos compostos orgânicos no processo de OEA.



Fonte: Adaptado de Panizza (2010).

i) oxidação direta, na qual o contaminante é oxidado na superfície do ânodo por troca direta de elétrons entre eletrodo e composto, porém, são reações que ocorrem com uma baixa cinética e ocorrem, geralmente, antes das reações de evolução de  $O_2$ , ou seja, em potenciais específicos;

ii) oxidação indireta pelo  $HO^\bullet$  presente na superfície do ânodo, produzidos pela oxidação das moléculas de água (Equação 3);

(iii) oxidação indireta por outros produtos intermediários de menor poder oxidativo formados a partir do eletrólito presente na solução, e, além desses, são formados  $H_2O_2$  (Equação 4) gerados pela dimerização do produto DDB ( $HO^\bullet$ ) e  $O_3$  (Equação 5) pela descarga de água.



Ademais, pode ocorrer, paralelamente à oxidação dos PE por meio de outras espécies ativas eletrogeradas, porém, com menor poder oxidativo. A formação desses oxidantes depende da disponibilidade dos íons em solução (eletrólito de suporte), como, o uso de solução eletrolítica contendo, por exemplo, NaCl. A partir das reações de oxirredução pela adição desse sal (Equações 6, 7 e 8), o cloro liberado no meio aquoso irá formar produtos com poder oxidante distintos, sendo governados pelo pH da solução, podendo estar presente em três diferentes

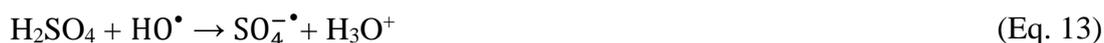
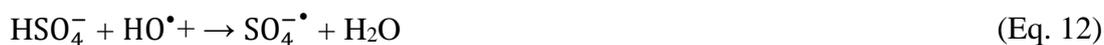
formas ( $\text{Cl}_2(\text{aq})/\text{Cl}^- E^0 = 1,36 \text{ V}$ ;  $\text{HClO}/\text{Cl}^- E^0 = 1,49 \text{ V}$ ;  $\text{ClO}^- / \text{Cl}^- E^0 = 0,89 \text{ V}$ ) (KEN; SINHA, 2021).



Ainda, pode ocorrer a formação de produtos advindos da reação do íon hipoclorito com o radical hidroxila, gerando os íons clorito, clorato e perclorato (Equação 9, 10 e 11), e que também atuam como oxidantes, entretanto, tóxicos quando ingeridos (BERGMANN; ROLLIN, 2007). Porém, estudos mostram que a formação de produtos tóxicos como o perclorato são influenciados pela relação  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  do filme de diamante do eletrodo, mais especificamente, quando a relação de carbono  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  é mais elevada, menor é a reação entre os radicais hidroxilas e íons cloro, já quando essa relação  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  for menor, maior a interação entre os radicais hidroxila e os íons cloro, produzindo espécies não desejadas (BRITO et al., 2015).

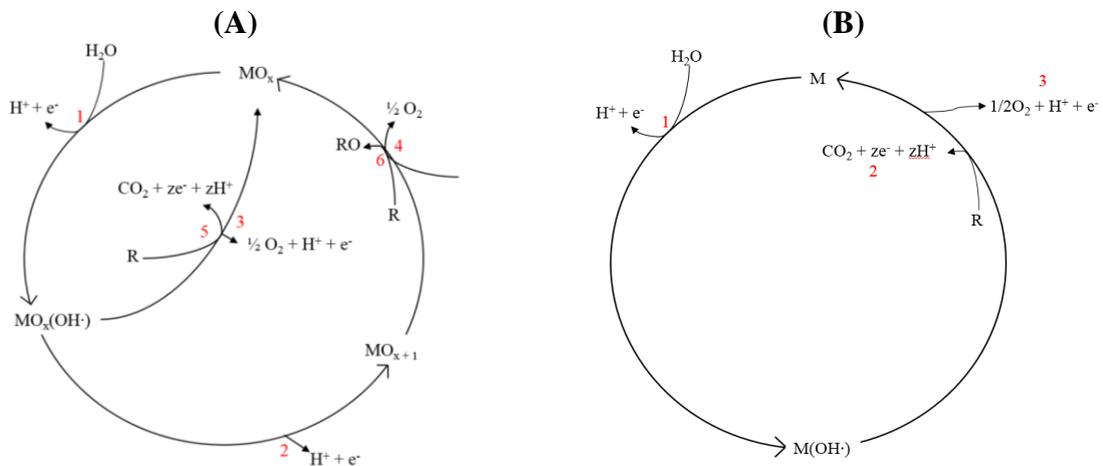


Além do cloro, a adição de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  poderá levar à formação do radical sulfato ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) e, conseqüentemente, íons persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ), que possui  $E^0 = 2,8 \text{ V}$  e  $E^0 = 2,01 \text{ V}$ , respectivamente (Equação 12, 13 e 14) (SILVA, 2018; YAO; ZHANG; DONG, 2021).



A reação de conversão e de combustão (mineralização) dos contaminantes pode ser representada pela Figura 4, tanto para eletrodos de ADE<sup>®</sup> como de DDB (COMNINELLIS, 1994).

Figura 4 – Esquema geral de oxidação dos compostos contaminantes (R) por OEA em eletrodos de ADE<sup>®</sup> (A) e em DDB (B).



Fonte: Adaptado de Comninellis (1994).

Para os eletrodos de ADE<sup>®</sup> (Figura 4 (A)), após a descarga de água (1), ocorre a formação dos HO<sup>•</sup> pela oxidação dessa molécula que irão se aderir à superfície do ânodo (Equação 15).



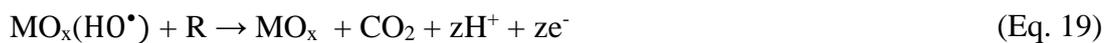
Seguindo o ciclo (2), o HO<sup>•</sup>, na ausência de matéria orgânica (R), o radical irá reagir com o óxido metálico presente no ânodo irá formar o óxido superior (MO<sub>x+1</sub>) (Equação 16).



A reação 3 (Equação 17) e 4 (Equação 18) geram reações de evolução do oxigênio a partir do MO<sub>x</sub>(HO<sup>•</sup>) e do MO<sub>x+1</sub>, respectivamente, o qual são reações competitivas ao radical hidroxila.



Os processos 5 (Equação 19) e 6 (Equação 20) apresentam à degradação dos contaminantes (R) ocorrendo à mineralização dos compostos orgânicos mediados pelo HO<sup>•</sup>, e, pelo óxido superior que participa na formação de subprodutos oxidados (RO).



Já para os eletrodos de DDB (Figura 4 (B)), ocorre à geração de uma grande quantidade de  $\text{HO}^\bullet$ , fracamente adsorvidos na superfície do ânodo, conseqüentemente, estão altamente disponíveis para degradação da matéria orgânica (2). Concomitante ao  $\text{HO}^\bullet$ , também ocorrer reações de evolução de oxigênio (3), que se tornam indesejáveis ao processo, podendo diminuir à eficiência da degradação dos compostos contaminantes.

### 3.5.4 Parâmetros operacionais que influenciam a OEA

#### 3.5.4.1 Material de eletrodo

Os eletrodos do tipo ADE<sup>®</sup>, são produzidos a partir de um suporte metálico que confere proteção mecânica e revestidos via deposição térmica por uma fina camada de óxidos metálicos (FÓTI et al., 1998; PANIZZA, 2010).

Eletrodos ADE<sup>®</sup> compostos por  $\text{TiO}_2$  e  $\text{RuO}_2$  trouxeram benefícios para a indústria de fabricação do cloro, enquanto os de  $\text{IrO}_2$  e  $\text{TaO}_2$  foram comercializados para a evolução de  $\text{O}_2$  (ALVES; FERREIRA; LANZA, 2012). Ademais, outros óxidos metálicos para eletrodos de ADE<sup>®</sup> já foram aplicados em estudos oxidativos de compostos orgânicos, que apresentaram eficiências favoráveis em alguns casos, com remoção de 12,9% de concentração do herbicida tebutiuron com densidade de corrente de  $200 \text{ mA/cm}^2$ , tempo de detenção de 180 min e eletrodos de  $\text{Ti}/30\text{RuO}_2\text{-}70\text{TiO}_2$  (ALVES; FERREIRA; LANZA, 2012). Ademais, o trabalho de Comninellis e Nerini (1995) avaliou a oxidação de fenol, com diferentes materiais em eletrodos de ADE<sup>®</sup> ( $\text{Ti}/\text{IrO}_2$  e  $\text{Ti}/\text{SnO}_2$ ), e obtiveram uma remoção de quase 60% da concentração inicial de fenol quando operado com  $150 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 85 \text{ mM NaCl}$  de solução eletrolítica; densidade de corrente ( $j$ ) de  $0,05 \text{ A/cm}^2$ ;  $T = 50^\circ\text{C}$ ; pH 12,2 e concentração de fenol de 10 mM.

Como apresentado pela Tabela 1, os eletrodos de ADE<sup>®</sup> são ânodos que são bons catalisadores para reação de evolução de oxigênio e apresentam elevada adsorção dos  $\text{HO}^\bullet$  na sua superfície. Apesar desse processo ser indesejável na oxidação de contaminantes, seu uso na eletroquímica iniciou-se nos meados dos anos 60 e trouxe inúmeros benefícios para a indústria,

como na produção de oxigênio, supercapacitores, medidores de pH, dispositivos de aquecimento e oxidação de compostos orgânicos (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006).

Para os eletrodos de DDB, a fabricação desse tipo de eletrodo ocorre pelo processo de deposição química, a vapor, de uma fina camada de diamante sobre um material suporte em elevadas temperaturas e pressões (BOYE et al., 2006; PANIZZA; KAPALKA; COMNINELLIS, 2008). Os materiais de suporte geralmente utilizados são o tântalo (Ta), silício (Si), nióbio (Ni) e titânio (Ti) (GUO; LI; CHEN, 2010). Cada suporte apresenta diferentes vantagens e desvantagens quanto ao valor de aquisição, estabilidade química, fragilização por H<sub>2</sub> e coeficiente de expansão (PANIZZA, 2010). O material dopante, na superfície do diamante, pode ser o boro, ou outros, como nitrogênio, fósforo, flúor, sulfeto, enxofre, proporcionando condutividade elétrica ao eletrodo (GARCIA-SEGURA; VIEIRA DOS SANTOS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

Os eletrodos de DDB possuem características importantes na aplicação da OEA: i) baixa capacidade de adsorção (evita o fouling), ii) estáveis para corrosão mesmo em meios ácidos, iii) alto potencial para evolução de oxigênio, iv) ampla faixa de trabalho para densidade de corrente, v) não necessita de pré-tratamento do efluente (GUO; LI; CHEN, 2010; PANIZZA, 2010). Ao contrário dos eletrodos de ADE<sup>®</sup>, o DDB possui um desempenho favorável para produção de HO<sup>•</sup> e combustão da matéria orgânica, auxiliado pela baixa interação entre o ânodo e HO<sup>•</sup> (GANDINI et al., 2000; KAPALKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2010).

#### 3.5.4.2 Densidade de corrente

A densidade de corrente ( $j$ ) é provavelmente a condição operacional de maior influência, estando diretamente relacionado à eficiência do processo em termos operacionais e de custos (SÄRKKÄ; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2015). O aumento da densidade de corrente está associado com: i) transferência de elétrons entre ânodo e cátodo e; ii) transferência de massa, sendo o seu aumento progressivo relacionado a melhores remoções de contaminantes do efluente (FRONTISTIS; MANTZAVINOS; MERIC, 2018; SONG et al., 2018b; YAO; ZHANG; DONG, 2021). Contudo, quando a corrente do sistema ultrapassa a corrente limite a eficiência de corrente instantânea diminui, justificada pelo acréscimo das reações de evolução de oxigênio (ânodo), formação de gás hidrogênio (cátodo) na superfície dos respectivos eletrodos. Além disso, há a possibilidade de formação outros gases como O<sub>2</sub>, que aumentam a resistência elétrica e diminuem à regeneração do carvão ativado (KAPALKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2010; MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018).

### 3.5.4.3 Outros parâmetros

A literatura apresenta distintas condições de operação em relação ao pH da solução, sendo, em alguns casos, melhores em pH ácidos (FLOX et al., 2005), básicos (SÄRKKÄ; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2015; WANG; WANG, 2018), também, em trabalhos que não houveram diferenças na mudança do pH (YAO; ZHANG; DONG, 2021)

A temperatura influencia na cinética da reação de degradação dos contaminantes no processo eletroquímico, sendo reportado melhores resultados em temperaturas mais elevadas (40°C) (DA SILVA et al., 2013).

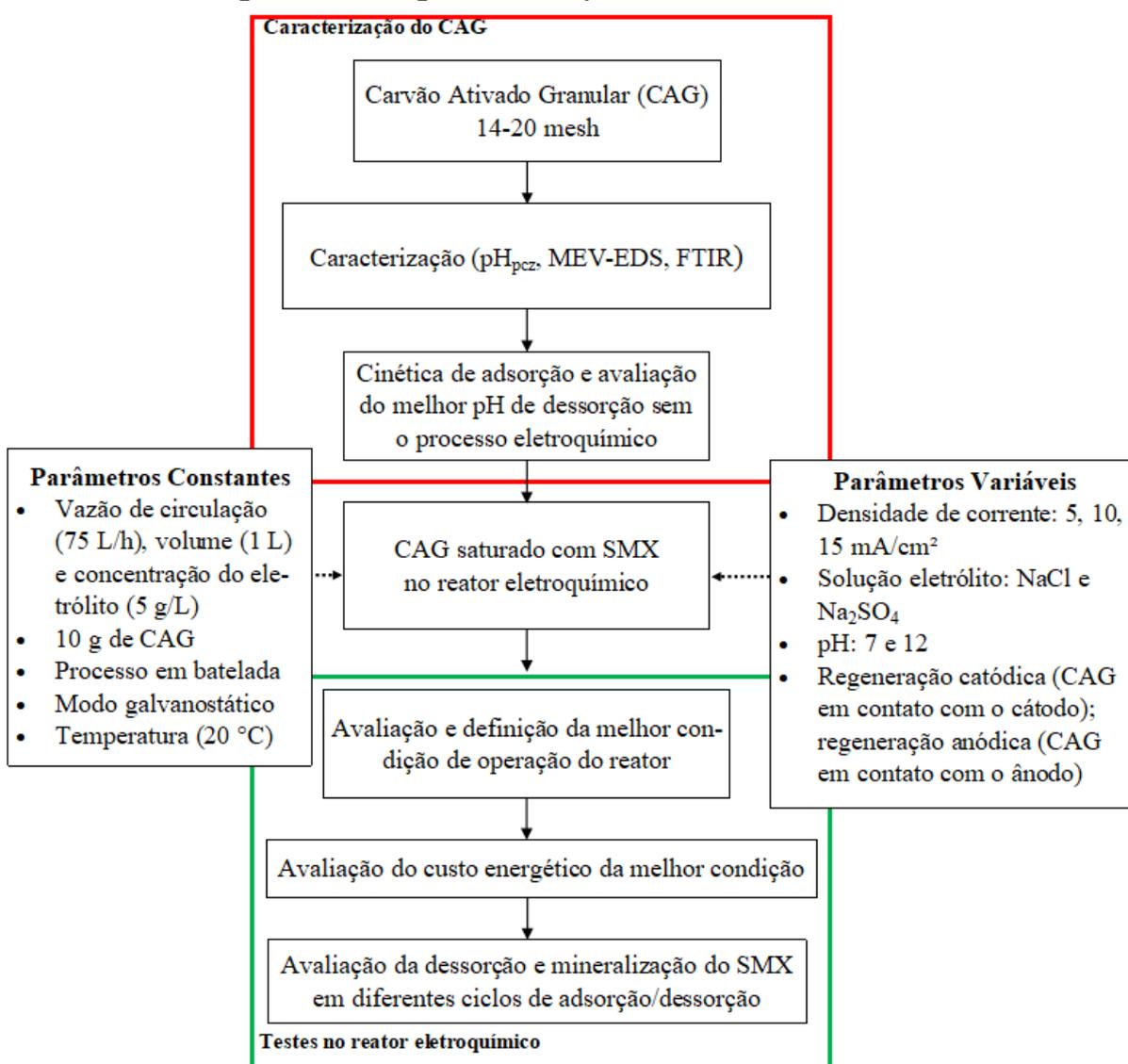
A concentração inicial do contaminante influencia na taxa de remoção, quando há uma elevada concentração mais intensamente ele será eliminado, entretanto, maior o tempo para remoção (MOREIRA et al., 2017).

As concentrações do eletrólito de suporte e sua composição são fundamentais para um bom desempenho do processo eletroquímico, pois estão diretamente ligadas à condutividade e, em muitos casos, à geração de espécies oxidantes. Entretanto, elevadas concentrações de solução eletrolítica podem desempenhar uma ação oxidativa menos eficiente devido ao sequestro de  $\text{HO}^\bullet$  (KEN; SINHA, 2021; SASIDHARAN PILLAI; GUPTA, 2016), ou por produzirem outros contaminantes, como cloraminas, no caso do NaCl (WU et al., 2019). O  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e o NaCl são algum dos exemplos que são comumente usados como eletrólito suporte, sendo que às espécies oxidativas geradas a partir dos íons em solução possuem diferentes potenciais de oxidação, sendo dependentes do pH do meio líquido (KEN; SINHA, 2021).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os procedimentos adotados para alcançar os objetivos deste trabalho estão apresentados na Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma das etapas realizadas neste trabalho.



### 4.1 REAGENTES

O sulfametoxazol (SMX), com pureza maior que 99%, foi adquirido em uma farmácia de manipulação localizada no município de Porto Alegre.

O cloreto de sódio, sulfato de sódio, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio são do tipo padrão analítico (P.A.), os quais foram adquiridos na Dinâmica Química Contemporânea LDTA.

Os reagentes utilizados na cromatografia líquida e na análise de carbono orgânico total (COT) foram adquiridos na Merck KGaA e são do tipo PA. A água utilizada nestes equipamentos possui resistividade de 18.2 M $\Omega$ /cm e é proveniente de um equipamento Direct-Q da Milipore.

A água utilizada para preparar as soluções é proveniente de um sistema de osmose reversa RO0420 da Permutation, que produz uma água com condutividade de  $\mu$ S/cm < 1,3.

O CAG de casca de coco utilizado como material adsorvente foi adquirido da Indústria Química Carbomafra S.A. e possui as características descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Especificação do CAG de casca de coco de acordo com o fabricante.

<b>Especificações</b>	<b>Valor</b>
Aspecto	Grãos pretos inodoros, livres de materiais estranhos
Número de Iodo (mg/g, AWWA B 600/78)	850-950
Cinzas (% , ASTM D 2866/83)	Máx. 10
Umidade (% , ASTM D 2867/70)	Máx. 10
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> , ASTM D 2854/70)	0,45 – 0,55
Granulometria (Nominal, mesh, ASTM D 2862/70)	6×10 – 6×12 - 8×16 - 12×25 – 8×30 - 12×40 – 20×50
Dureza (% , ASTM D 3802/79)	Min. 90

Os eletrodos utilizados no processo de OEA possuem uma área geométrica de 10x10 cm: ânodo de diamante dopado com boro, com 2500 ppm de boro suportado em tântalo (Ta/DDB, NeoCoat) e com uma relação diamante-grafite 175 sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup>; cátodo do tipo ADE<sup>®</sup>, composto por 70% de dióxido de titânio e 30% de dióxido de rutênio suportado em titânio (Ti/TiO<sub>2</sub>(70%) RuO<sub>2</sub>(30%), DeNora do Brasil.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR (CAG)

A padronização granulométrica, caracterização físico-química e morfológica do CAG foram realizadas por meio dos seguintes processos e análises, respectivamente: i) peneiramento do CAG em mesa vibratória; ii) morfologia via microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS); iii) determinação dos grupos funcionais via espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); iv) determinação do ponto de carga zero (pH = PCZ). Posteriormente foram determinados o tempo para carregar uma porção do CAG com SMX e da avaliação do melhor pH do meio aquoso para que ocorra à dessorção do contaminante.

### 4.2.1 Padronização granulométrica

Para realizar a padronização granulométrica do CAG empregado neste trabalho foram utilizadas peneiras de 14 a 20 mesh, que abrangem grãos de 0,84 mm até 1,41 mm. Desse modo, as peneiras foram sobrepostas umas às outras, de maior mesh na base até menor mesh no topo. Uma amostra de 500 g foi colocada no topo das peneiras e iniciada a agitação da mesa vibratória (ProdUtest) por 20 minutos.

Após a separação dos grãos, procedeu-se com a lavagem, em água proveniente de osmose reversa, por 10 vezes para remoção de poeiras e outros possíveis resíduos. Por último, o CAG foi seco em estufa (Brasimet, Professional 50), a 100 °C, por 48 horas, e armazenado em dessecador com frasco selado.

### 4.2.2 Análises morfológicas por MEV-EDS

Uma alíquota de CAG padronizado foi separada para análises morfológicas via MEV-EDS. As análises foram realizadas em equipamento Phenom XL Thermo Scientific.

### 4.2.3 Determinação dos grupos funcionais por FTIR

Uma fração de CAG padronizado foi destinado para as análises dos grupos funcionais presentes. Esse teste foi realizado no equipamento Spectrum 1000 Perkin Elmer.

#### 4.2.4 Análise do pH de Ponto de Carga Zero (PCZ)

Esta análise foi adaptada da metodologia descrita por Silva (2021). Em 5 elernmayers foram adicionados 100 ml de solução eletrolítica composta por 0,5 M de NaCl. Em cada frasco, o pH inicial dos Elernmayers foi ajustado para 6, 7, 8, 9 e 10, usando soluções de 0,1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e de 0,1 M de NaOH. Por último, adicionou-se 500 mg de CAG e iniciou-se agitação em *shaker* termostático (Tecnal, TE 053) em agitação constante e temperatura ambiente ( $\pm 20^\circ\text{C}$ ) por 24 h.

Finalizada à agitação, mediu-se o pH final, sendo o PCZ quando não houver mudança entre o pH inicial e o pH final, sendo assim, esse é o ponto quando o CAG age como uma solução tampão. Todos os testes foram em triplicata para cada faixa de pH.

#### 4.2.5 Cinética de adsorção

O tempo utilizado para carregar o CAG com uma solução contendo o SMX foi obtido por testes de adsorção em função do tempo, conforme apresentado por Mcquillan (2021). Uma solução com concentração de 100 mg/L de SMX, regulada em pH 7,5 para melhor solubilidade do SMX (REGUYAL; SARMAH, 2018), e CAG padronizado foram utilizados nesses testes.

Para isso, uma alíquota de 200 mL da solução de SMX e 1 g do CAG foram adicionados em um reservatório de acrílico do aparelho de Jar-Test modelo (FC 6S, marca Velp Científica). Após, iniciou-se à agitação de modo constante em 90 rpm em temperatura ambiente ( $\pm 20^\circ\text{C}$ ). O monitoramento da adsorção em função do tempo foi realizado por 24 horas e, em tempos específicos, foram realizadas coletas de 2 mL do meio aquoso para o monitoramento de SMX remanescente (que não foi adsorvido). Essas amostras foram filtradas utilizando filtro qualitativo de 3  $\mu\text{m}$  para evitar possíveis obstruções dos equipamentos analíticos. O cálculo utilizado para o balanço de massa entre o SMX e CAG é dado pela Equação 21.

$$q_{SMX} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (\text{Eq. 21})$$

Onde:

$q_{SMX}$  = Quantidade de SMX adsorvido por Carvão Ativado Granular (mg/g);

$C_0$  = Concentração inicial de SMX (mg/L);

$C_e$  = Concentração de SMX da amostra no tempo t (mg/L);

V = Volume do adsorvato adicionado (L);

M = Massa do CAG (g).

#### 4.2.6 Dessorção do SMX em diferentes pH sem aplicação da OEA

Avaliou-se a dessorção do SMX em três diferentes pH sem a aplicação da OEA. Esses testes foram realizados similar às metodologias de Mcquillan (2021) e Berenguer et al. (2010).

O primeiro passo foi carregar três amostras distintas de 1 g de CAG como descrito no item 4.2.5. Posteriormente, a solução com SMX foi removida e o CAG carregado foi seco à temperatura de 100°C em estufa por 3 horas.

O segundo passo foi adicionar o CAG carregado e seco em três reservatórios distintos no Jar-Test, acrescidos de 200 mL de NaCl (5 g/L) regulados em pH = 2; 7,5 e 12. Manteve-se à agitação constante em 90 rpm à temperatura de 20 °C por 3 h. Esse mesmo procedimento foi também realizado para a solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 g/L).

Durante esse período, em tempos específicos, foram realizadas coletas de aliquotas de 2 mL, as quais foram filtradas em filtro qualitativo de 3 µm e analisadas para verificação da dessorção do SMX. A Equação 22 foi usada para esse cálculo.

$$Q_d = \frac{C_f \times V}{M} \quad (\text{Eq. 22})$$

Onde:

Q<sub>d</sub> = Quantidade de SMX dessorvido por Carvão Ativado Granular (mg/g);

C<sub>f</sub> = Concentração de SMX no final da agitação (mg/L);

V = Volume do adsorvato adicionado (L);

M = Massa do CAG (g).

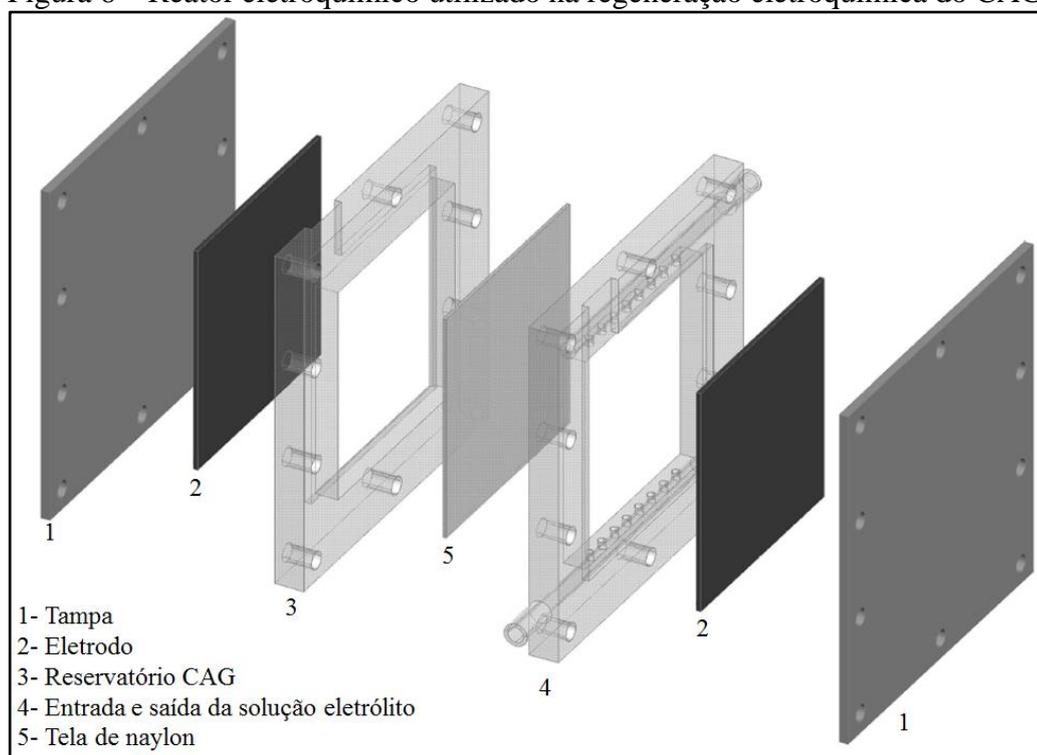
### 4.3 PROCESSO ELETROQUÍMICO

#### 4.3.1 Reator eletroquímico e operação

O reator eletroquímico, fabricado em acrílico maciço, utilizado nos experimentos para regeneração do CAG e oxidação do SMX, por OEA, operou em batelada.

O reator representado na Figura 6 foi inspirado no modelo apresentado por Berenguer et al. (2010), sem divisórias por membranas e de leito fluidizado. O CAG carregado permaneceu em todos os testes isolado na câmara 3 dentro de uma malha polimérica selada, evitando que perdas ocorressem no meio líquido. Os testes foram desenvolvidos de forma catódica (CAG em contato com o cátodo) e anódica (CAG em contato com o ânodo), sempre com o carvão armazenado dentro da malha na câmara 3, alterando em cada respectivo teste a posição do eletrodo.

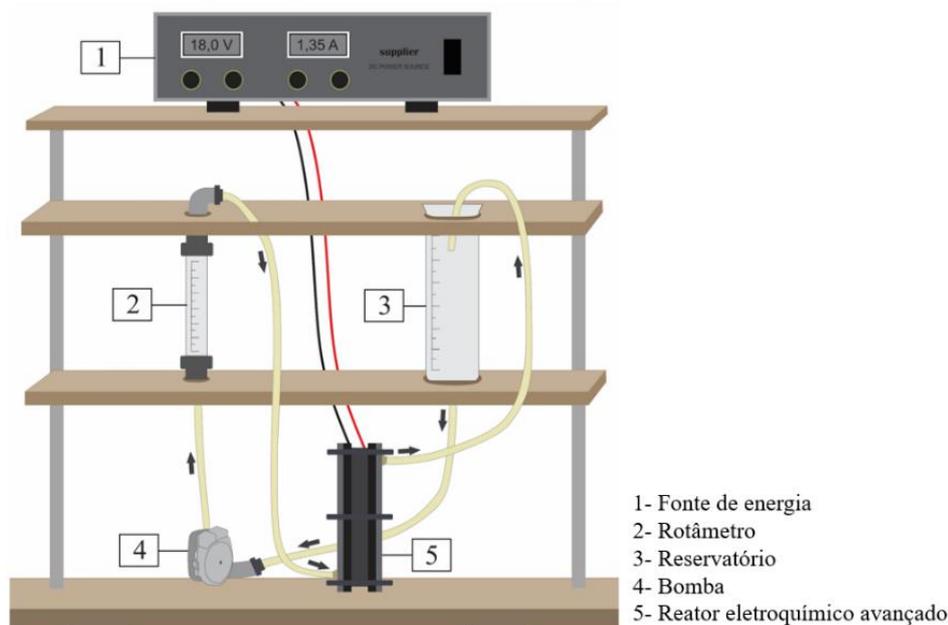
Figura 6 – Reator eletroquímico utilizado na regeneração eletroquímica do CAG.



Para manter a malha com o CAG nas proximidades do eletrodo em teste, foi utilizado uma tela de náilon rígida entre as duas câmaras. A área útil dos eletrodos, em contato com a solução, foi de 90 cm<sup>2</sup>. O volume útil do reator foi, aproximadamente, de 180 cm<sup>3</sup>.

A Figura 7 exhibe o sistema montado, o qual conta com a fonte de alimentação modelo FCCT 15-15-i32110, Supplier (1); rotâmetro (2); reservatório de 1 L (3); uma bomba de recirculação da solução eletrolítica (4); reator eletroquímico (5). Destaca-se que o monitoramento do pH, condutividade, coleta de amostra para análise de COT e HPLC foram monitorados da solução de saída do reator, ou seja, no reservatório, elucidado na Figura 7.

Figura 7 – Sistema de regeneração do carvão ativado granular (CAG) via processo de OEA.



### 4.3.2 Condições Operacionais

Os próximos subitens descrevem os procedimentos e as condições operacionais que foram testadas no reator eletroquímico. As melhores condições de densidade de corrente, pH, solução eletrolítica, processo catódico, processo anódico e do tempo de operação foram monitoradas para buscar a melhor configuração para regenerar o CAG carregado.

Todos os testes executados no reator eletroquímico tiveram condições operacionais iguais, tais como: massa do CAG carregado (10 g/teste), vazão de recirculação (75 L/h), volume da solução eletrolítica (1 L), regime hidráulico do reator (batelada), fonte em modo galvanostático (corrente constante) e temperatura ambiente ( $\pm 20^{\circ}\text{C}$ ).

#### 4.3.2.1 Condições operacionais variáveis

O planejamento experimental do trabalho foi modelado de forma fatorial, com testes realizados em duplicata, resultando, assim, no total de 48 ensaios no reator a partir das variáveis propostas.

Para estudar a eficiência do processo, três densidades de correntes foram avaliadas: 5 mA/cm<sup>2</sup>, 10 mA/cm<sup>2</sup> e 15 mA/cm<sup>2</sup>; pH 7 e 12; NaCl (0,5%) e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5%); regeneração catódica (CAG junto ao cátodo) e anódica (CAG junto ao ânodo). Durante os processos foram mantidas as condições operacionais constantes, como descrito em 0, sendo que, para cada teste,

foi estipulado um tempo de operação de 2 horas. No término de cada teste foi removido o CAG do reator, seco em estufa à 40 °C, *overnight*, para remoção da água. Após, foi submetido a um novo teste de adsorção no Jar-Test para quantificar a massa de SMX que foi readsorvida no CAG regenerado conforme Equação 21. Atenta-se que a concentração da solução de SMX utilizada para carregar os 10 g de CAG foi proporcional ao resultado do teste cinético que utilizou 1 g de carvão, ou seja, mantidas as mesmas 24 horas de agitação, porém, com uma concentração maior. O intuito foi de atingir a mesma estabilização da curva de adsorção e sobrar o mesmo residual de SMX no meio aquoso.

Destaca-se que em todos os testes no reator eletroquímico o pH foi controlado manualmente e mantido em 7 ou 12 com às soluções de NaOH 0,1M e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M durante todo o experimento. O monitoramento do pH e condutividade ocorreu a cada 15 minutos no reator, com registro dos valores obtidos, assim como dos ajustes manuais. Ademais, foram coletadas amostras para análise de COT nos tempos de 5, 60 e 120 minutos. Justifica-se o monitoramento de COT em três momentos devido à possibilidade de liberação do SMX adsorvido no meio aquoso durante o teste e, o último, para monitoramento da possível mineralização do antibiótico.

#### 4.3.2.2 Tempo de Operação

Após a determinação da melhor condição operacional no reator eletroquímico, foi determinado o melhor tempo de operação no reator para regeneração do CAG com testes em duplicata. Desse modo, foram realizados testes de 15, 30, 45, 60 e 90 minutos, seguidos dos cálculos de eficiência pela Equação 23.

#### 4.3.2.3 Regeneração do CAG em diferentes ciclos de adsorção-regeneração

A partir da definição das melhores condições operacionais e do melhor tempo de operação, avaliou-se a possibilidade de reusar a mesma porção de CAG para novos testes de adsorção/regeneração. Para isso, o carvão foi avaliado em 5 testes consecutivos no reator eletroquímico em duplicata, sendo monitorado sua eficiência ao longo dos ensaios. Optaram-se por 5 testes devido aos trabalhos publicados apresentaram quantidades de ciclos similares (NARBAITZ; CEN, 1994; SANTOS et al., 2022; SHARIF et al., 2017; ZHANG, 2002). Novamente o cálculo foi realizado pela equação 23.

$$ER = \frac{q_{e2}}{q_{e1}} \times 100 \quad (\text{Eq. 23})$$

Onde:

ER = Eficiência de regeneração (%);

$q_{e2}$  = Regeneração do CAG (mgSMX/gCAG);

$q_{e1}$  = Capacidade de adsorção de SMX no CAG virgem (mgSMX/gCAG).

#### 4.3.2.4 Consumo energético do processo eletroquímico

O consumo energético específico ( $E_c$ ) foi calculado pela equação apresentada por Ferrández-Gómez, Cazorla-Amorós e Morallón (2021) para o item 4.3.2.2, com o intuito de encontrar a melhor eficiência energética aliada ao tempo de operação do reator. O  $E_c$  demonstra a quantidade de energia necessária para a regeneração de uma determinada massa do carvão ativado em kWh/kgCAG, representada pela Equação 24.

$$E_c = \frac{E \times I \times t}{m \times 1000} \quad (\text{Eq. 24})$$

Onde:

$E_c$  = Energia consumida (kWh/kgCAG);

E = Potencial Aplicado (V);

I = Corrente aplicada (A);

t = Tempo de regeneração (h);

m = Massa de CAG (kg).

## 4.4 ANÁLISES

Os testes analíticos realizados foram pH, condutividade, COT e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Para os testes que envolveram a cinética de adsorção e dessorção em diferentes pH, foram realizadas somente as análises em HPLC para monitorar a concentração do SMX. Já no processo eletroquímico foram realizadas as análises de pH, condutividade, HPLC e COT. Ressalta-se que, para os testes eletroquímicos, todos os parâmetros monitorados foram medidos

a partir da solução de saída do reator, ou seja, no reservatório do sistema, como mostrado pela Figura 7.

#### **4.4.1 pH**

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.

#### **4.4.2 Condutividade**

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  $\mu$ S e 12,88 mS, providos pelo fabricante do equipamento.

#### **4.4.3 Carbono orgânico total**

Para avaliar a mineralização do SMX, foram realizadas análises de carbono orgânico total não purgável (NPOC) em um analisador Shimadzu modelo TOC-LCPH equipado com um amostrador automático ASI-L. As análises foram realizadas por oxidação térmica catalítica a 680 °C com fornecimento contínuo de oxigênio, conforme especificações constantes no manual da Shimadzu.

#### **4.4.4 Cromatografia líquida de alta eficiência**

A concentração do SMX foi avaliada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) em um equipamento LC20A da Shimadzu, equipado com um detector de matriz de diodos (DAD) SPD-20AV e amostrador automático SIL-20A. O sistema foi operado em modo isocrático, com volume de injeção de amostra de 20  $\mu$ 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 50% de acetonitrila e 50% de tampão fosfato, a uma vazão de 0,75 mL/min. O DAD foi definido em  $\lambda = 285$  nm e o tempo de retenção do SMX foi de 6,11 min.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO CAG

#### 5.1.1 MEV-EDS

Os resultados da análise do MEV (Figura 8) mostram uma estrutura do CAG porosa e homogênea ao longo da amostra, contudo, os poros apresentam forma heterogênea, com formatos similares a esferas (A-quadrado) e outros mais alongados (A-losango). Um melhor detalhamento (C) mostra que os poros externos do carvão possuem tamanhos acima de 50 nm, ou seja, característico de macroporos (>50 nm) (BEHNAMFARD; SALARIRAD, 2014). Ademais, sugere-se a presença de impurezas adsorvidas na estrutura do CAG (esferas brancas), essas mantiveram-se presente mesmo após terem sido submetido previamente à lavagem por água deionizada e secagem em estufa antes dos testes de adsorção (Figura 8A, B, C e D).

A análise de EDS (Figura 9) foi realizada em 7 pontos diferentes, nos quais foram identificados elementos como carbono e antimônio em maiores concentrações mássicas. Em menores concentrações, oxigênio e nitrogênio foram encontrados. Ademais, traços, < 6%, foram detectados para alumínio, cloro e cálcio.

Elementos como O, N, Ca, também foram encontrados no trabalho de Sujiono et al., (2022), e, segundo o autor, são macronutrientes encontrados no solo, que naturalmente estão presentes na casca do coco. Para Islam et al., (2016), o O e o N presente pode ser devido à lavagem inadequada do CAG e pela carbonização do CAG com N<sub>2</sub>, respectivamente.

O Al e Cl identificados podem ser precursores dos ativadores químicos utilizados na fabricação do CAG, derivados da solução de AlCl<sub>3</sub> e ZnCl<sub>2</sub>, respectivamente (SUJIONO et al., 2022). Além disso, como o Cl foi identificado em baixa concentração, o mesmo pode ser advindo da solução ácida de ácido clorídrico (HCl) usada para lavagem no CAG durante à fabricação (SUJIONO et al., 2022).

O Sb detectado em 6 pontos amostrais, e com uma das maiores concentrações mássicas na análise de EDS, também pode ser precursor de ativação por pentacloreto de antimônio (SbCl<sub>5</sub>) (MANOUCHEHRI et al., 2018). Dessa forma, sugere-se que o CAG utilizado foi justamente ativado com uma solução contendo Sb, devido ao fato de possuir maiores concentrações nos pontos amostrais da análise de EDS.

Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura do carvão ativado granular (CAG) de casca de coco.

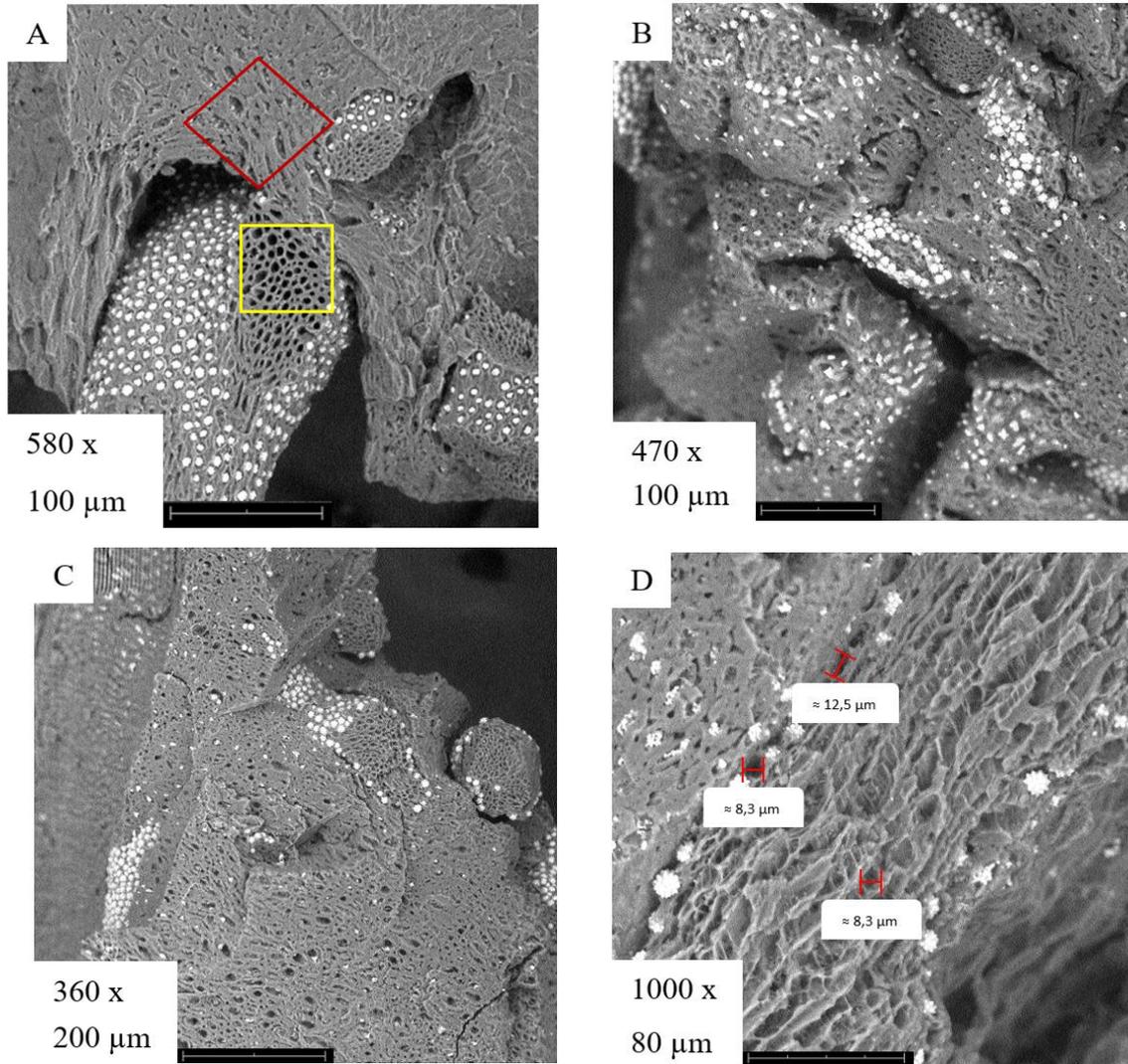
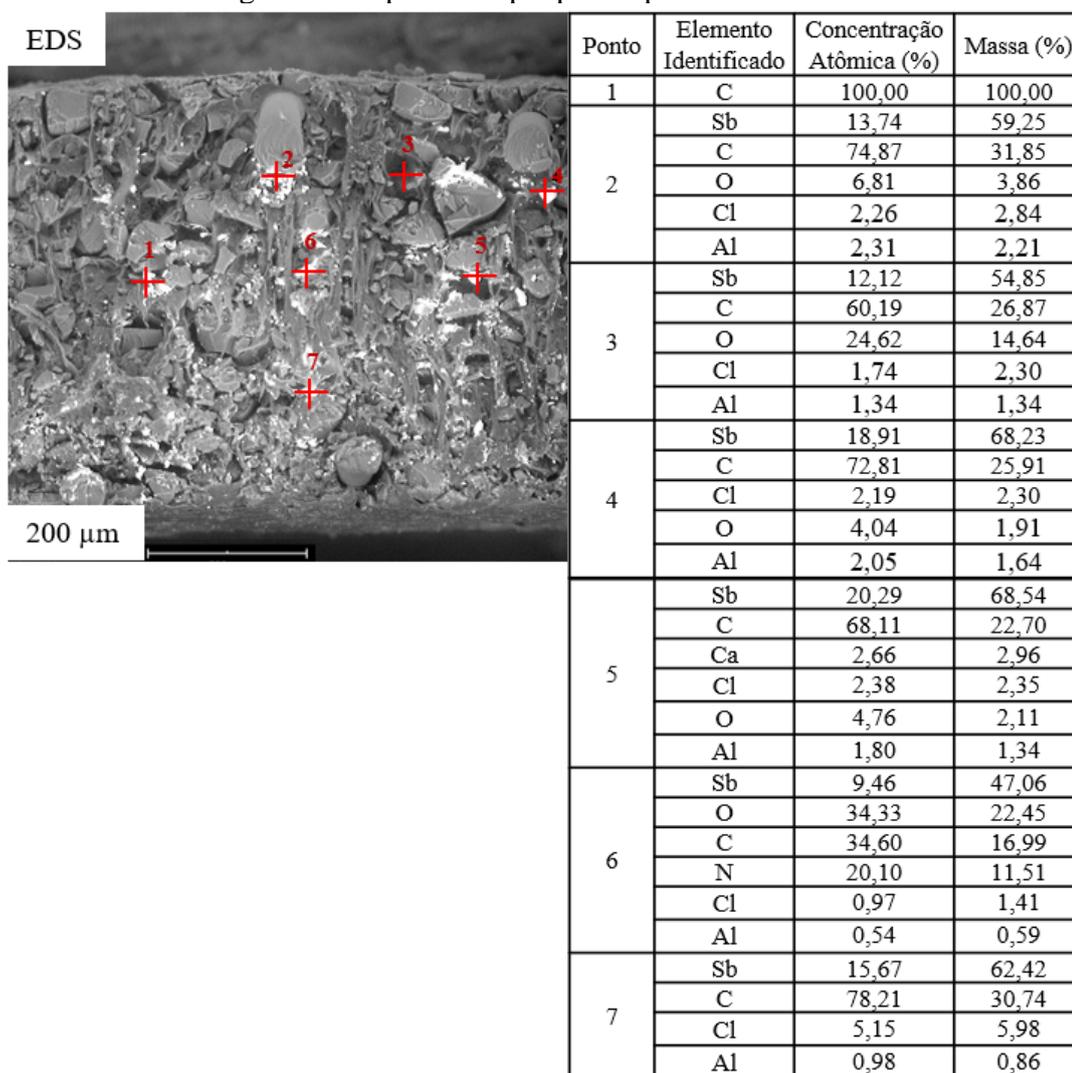


Figura 9 – Espectroscopia por dispersão de elétrons.



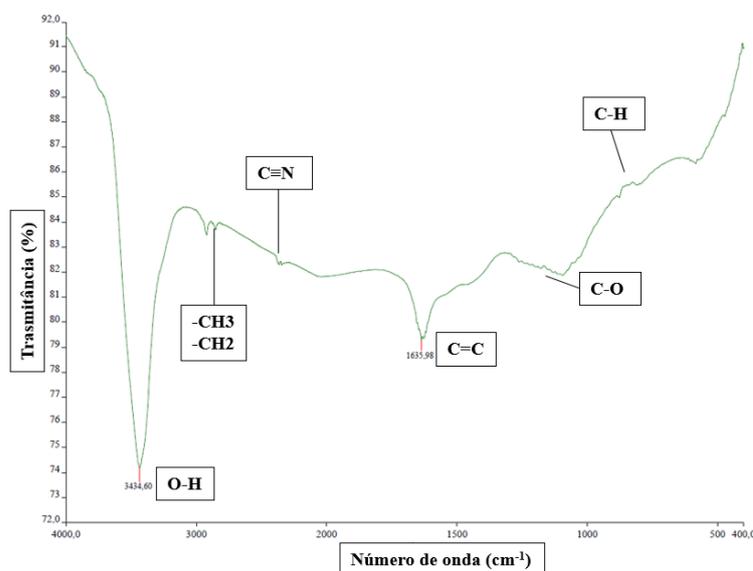
### 5.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia realizada no CAG foi realizada em um número de onda que variou do 400 até 4000  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 10). Foram identificadas duas vibrações com maior intensidade, a primeira a 3434  $\text{cm}^{-1}$ , referentes a ligações entre O-H, que podem ser devidos à presença de grupo álcoois e grupos carboxílicos (RAWAL; JOSHI; KUMAR, 2018). O segundo pico mais definido foi encontrado no número de onda de 1635  $\text{cm}^{-1}$ , característico de ligações duplas entre carbonos (C=C), referentes a ligações aromáticas (RAWAL; JOSHI; KUMAR, 2018).

Ombros em menor transmitância foram definidos em 2800  $\text{cm}^{-1}$ , 2300  $\text{cm}^{-1}$ , 1100  $\text{cm}^{-1}$  e 900-600  $\text{cm}^{-1}$ . O primeiro é característico de ligações C-H, mais especificamente dos grupos metil (-CH<sub>3</sub>) e metileno (-CH<sub>2</sub>) (ISLAM et al., 2016). Em seguida, são encontrados grupos nitrogenados; C-O, característico por diferentes vibrações (fenol, éster, éter); e por anéis

condensados C-H, com formação 1,2,4-R, respectivamente (BAKTI; GARESO, 2018; HUANG; MA; ZHAO, 2015; ISLAM et al., 2016; RAWAL; JOSHI; KUMAR, 2018).

Figura 10 – Resultado da Espectrometria por Transformada de Fourier (FTIR) do carvão ativado granular (CAG) de casca de coco.

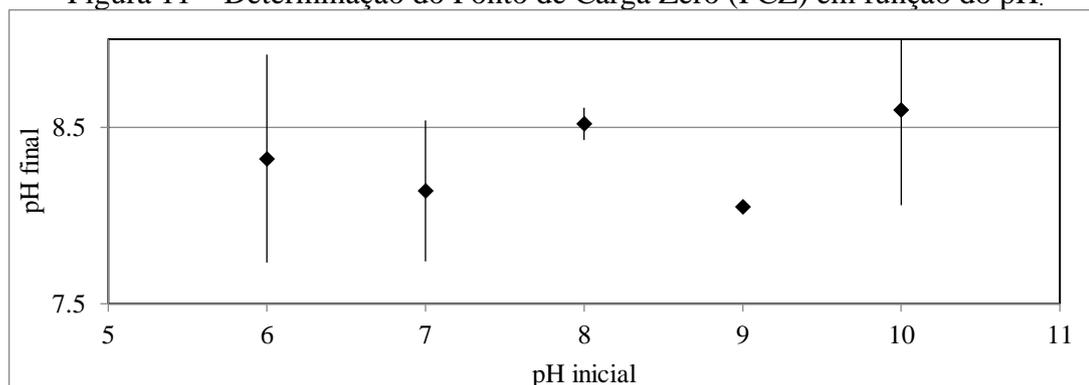


### 5.1.3 Ponto de Carga Zero

A determinação do PCZ buscou o valor do ponto isoelétrico do CAG, ou seja, o ponto no qual sua carga esteja na neutralidade. O resultado obtido com a referida análise permitiu a determinação do pH em que a dessorção do SMX, a partir do CAG carregado, seja favorecida. A dessorção, de modo eficiente, é atingida quando ocorre à repulsão (cargas em função do pH) entre o antibiótico e o CAG. Assim, o conhecimento do PCZ possibilita testes mais precisos para entendimento das melhores condições operacionais utilizadas no reator eletroquímico. O  $pH_{PCZ}$  mostra que, quando o pH da solução estiver abaixo do PCZ, o adsorvente permanece com os seus grupos estruturais protonados e terá afinidade por substâncias com carga negativa, e com o valor acima desse, sua afinidade será por cargas positivas.

A Figura 11 apresenta o gráfico dos testes realizados. É possível perceber que quando a solução de NaCl foi ajustada para os valores de pH 8 e 9 não houveram variações significativas do pH após às 24 horas. Já para os valores de pH 6 e 10 foram os que mais tiveram variações, consequência do afastamento do ponto da neutralidade do CAG. Portanto, atribui-se que o valor médio do PCZ para o CAG seja de 8,3.

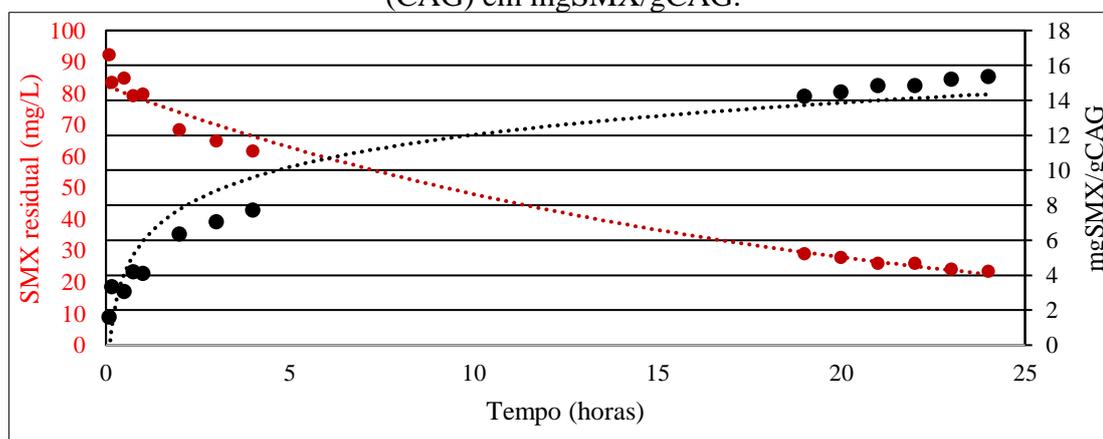
Figura 11 – Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) em função do pH.



### 5.1.4 Cinética de adsorção

O estudo cinético envolvendo a adsorção do SMX no CAG foi realizado para melhor entendimento do tempo necessário para carregar uma amostra de CAG com o SMX. A Figura 12 apresenta os dados referentes à adsorção do SMX. Observa-se que a curva não alcançou um estado de equilíbrio mesmo após 24 horas de operação no Jar-Test, porém, após às 20 horas, a curva demonstra uma suavização, momento próximo à saturação.

Figura 12 – Cinética de adsorção do sulfametoxazol (SMX) no carvão ativado granular (CAG) em mgSMX/gCAG.



Essa análise pôde exibir o potencial do CAG em adsorver o antibiótico SMX, sendo que com 1 g de CAG reduziu-se a concentração de SMX da solução de 100 mg/L para 23,27 mg/L após 24 horas, uma redução de 76,73% do antibiótico. Desse modo, as moléculas de SMX presentes na solução possuem afinidade com o CAG nas condições de pH e temperatura apresentadas. A adsorção realizada é favorável (solução SMX pH = 7) devido às

moléculas de SMX estarem com seus grupos estruturais desprotonados e, conseqüentemente, o CAG protonado por estar abaixo do valor do PCZ ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ ), portanto, atraindo-se.

De acordo com a classificação das isotermas por Weber, Chakravorti e Chakravorti (1974), que relaciona o equilíbrio entre o adsorvato da solução e o adsorvato presente nas partículas do carvão, a curva de adsorção do SMX possui características similares ao que os autores classificam como de adsorção favoráveis, mesmo não havendo uma estabilização da curva de adsorção entre o adsorvente e o adsorvato.

Com esse resultado de adsorção em função do tempo, adotou-se as mesmas 24 horas para carregar 10 g de CAG utilizadas no reator eletroquímico, tempo em que foi adsorvido 15,35 mg SMX/g CAG neste experimento. O tempo de detenção do CAG na solução com SMX (24h) foi utilizado para carregar as alíquotas de CAG utilizadas no reator eletroquímico. Ressalta-se que foi optado esse tempo por não obter uma curva de adsorção de forma rápida (< 24 horas) como os trabalhos de Costa et al. (2020) com 1 hora e meia de tempo de adsorção e Liu et al. (2017) com 6 horas de adsorção.

### 5.1.5 Dessorção sem a aplicação da OEA

A partir do teste de dessorção do CAG carregado com SMX no Jar-Test sem o uso da eletroquímica foi possível compreender em qual pH o antibiótico melhor pôde desorver do carvão. Desse modo, a Figura 13-A apresenta os resultados da dessorção do PE para as soluções de NaCl e de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em mgSMX/gCAG para uma agitação de 3 horas. A partir da respectiva Figura, o pH 12 utilizado para o NaCl apresentou uma dessorção de 1,08 mgSMX/gCAG do total de 15,35 mgSMX/gCAG que estava adsorvido, sendo essa, a melhor condição apresentada. Para o segundo melhor resultado, a solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> também em pH 12, apresentou uma dessorção de 0,2246 mgSMX/gCAG. Em termos percentuais, para o NaCl e para o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, desorveu 7,05% e 1,46% (Figura 13-B), respectivamente.

O resultado apresentado é melhor compreendido quando analisado as cargas do SMX, que podem estar protonados, neutros ou com carga negativa devido à mudança do pH do meio líquido, conforme Figura 14. Ademais, as cargas do CAG também podem estar com os grupos funcionais negativos, neutro ( $\text{pH} = \text{PCZ}$ ) ou positivos, sendo possível compreender a dessorção entre o PE e o carvão pela repulsão entre ambos.

Quando a solução eletrolítica (NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) com pH básico (12) foi adicionada ao carvão carregado com SMX, houve a mudança de carga do antibiótico que estava adsorvido (

Figura 14), alterando sua carga para a forma negativa ( $\text{pH}_{\text{soluçãoNaCl}} > \text{pka}_{2\text{SMX}}$ ). Essa alteração química é elucidada pela distribuição de cargas do SMX pela Figura 14, apresentando a perda de um átomo de hidrogênio quando ultrapassado o pH 6, aumentando a espécie desprotonada (curva verde) com a perda de um átomo de hidrogênio e permanecendo somente com o íon nitrogênio carregado negativamente. Dessa forma, como o CAG possui um  $\text{pH}_{\text{pcz}} \approx 8,3$ , acima deste valor o carvão permanece com seus grupos estruturais desprotonados, ocorrendo então a repulsão entre o  $\text{SMX}^{(-)}$  adsorvido ao  $\text{CAG}^{(-)}$  pela adição da solução básica ao meio líquido, ou seja, repelindo-se.

Figura 13 – Dessorção do SMX adsorvido ao CAG em mgSMX/gCAG (A) e em percentual (B).

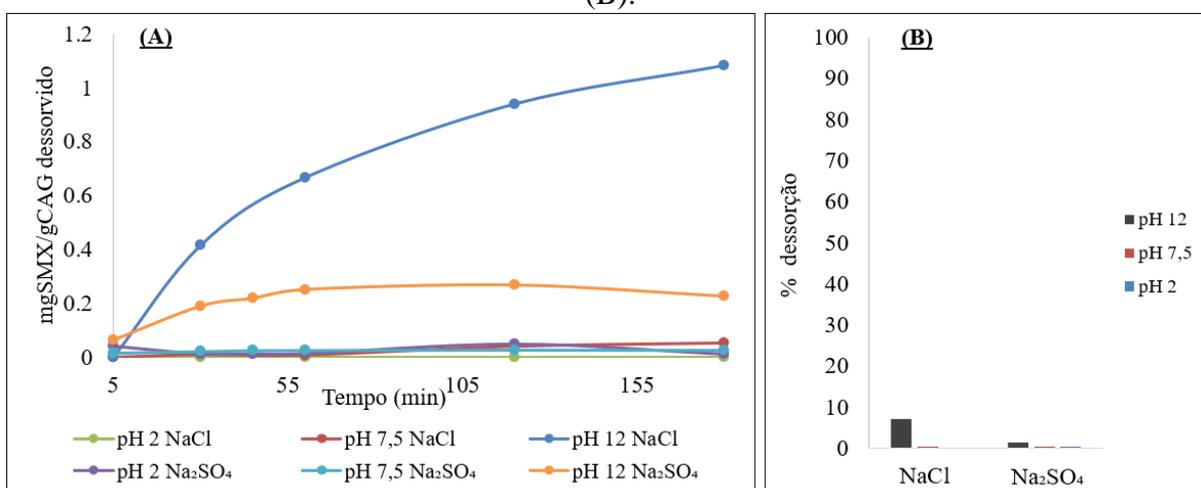
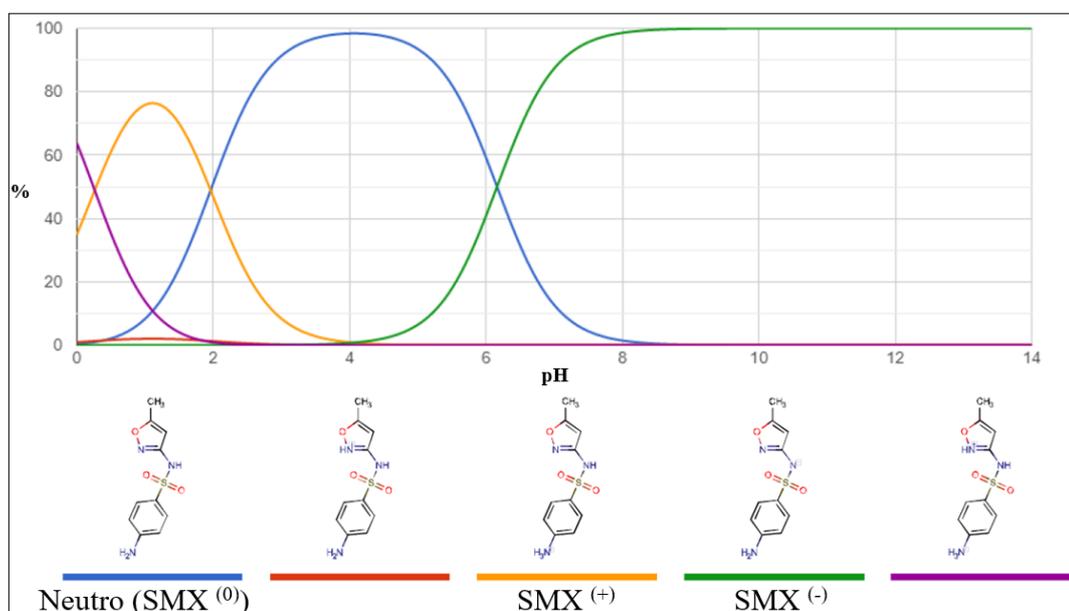


Figura 14 – Distribuição das espécies do sulfametoxazol (SMX) em função do pH.



Fonte: Adaptado de Chemicalize.com.

Para as outras curvas apresentadas na Figura 13-A (pH 2 e 7,5), praticamente não houve dessorção do SMX na solução, demonstrando uma forte interação físico-química entre o adsorvente e o adsorvato. Quando a solução de NaCl foi utilizada, em pH = 2, o SMX adsorvido manteve-se em torno de 50% dos seus grupos estruturais protonados e o restante em condição neutra, enquanto isso, o CAG permaneceu com carga positiva. Entende-se, nesse caso, que teoricamente, deveria ocorrer à repulsão entre contaminante e carvão, fato não detectado pelo teste, entretanto, justifica-se pelo fato de que o SMX que não estava 100% protonado. Já, quando o pH do NaCl esteve próximo a neutralidade (7,5), o SMX permaneceu com carga negativa ( $\text{pH} > \text{pK}_{a2}$ ) e o carvão ativado de forma protonada ( $\text{pH} < \text{PCZ}$ ), desse modo, favorecendo à atração. Esse teste pôde confirmar a influência do pH na dessorção do SMX, como também foi constatado por Souza, (2015).

Em face disso, comparou-se esse teste com outros autores, que utilizaram fenol como contaminante. Os autores Berenguer et al., (2010) e Karimi-Jashni; Narbaitz, (2005) obtiveram resultados de dessorção em diferentes faixas de pH sem o uso da OEA superiores aos apresentados neste trabalho, com recuperações do CAG que variam de 20% - 60% e 15% - 43%, respectivamente. A menor dessorção da molécula de SMX do CAG pode ser justificada pela forte interação entre adsorvente e adsorvato, também relatado no trabalho de Mcquillan (2021), a qual avaliou a dessorção de naftaleno do carvão ativado.

## 5.2 REATOR ELETROQUÍMICO

### 5.2.1 Determinação da melhor condição operacional

Os resultados das melhores condições operacionais no reator eletroquímico para regeneração do CAG carregado com SMX são apresentados na Figura 15 e Figura 16. Os dados são apresentados de acordo com a média total dos resultados indicados pela linha vermelha, com uma regeneração de 97,3% quando o carvão esteve próximo ao ânodo e 92,4% para o carvão próximo ao cátodo. Os resultados apresentam que a maioria dos testes atingiram recuperações acima de 90% de regeneração, com pouca diferença entre ambos. Ademais, os resultados obtidos apresentam melhores eficiências do que quando comparados a outros trabalhos que tiveram 20% de diferença entre a regeneração catódica e anódica (KARIMI-JASHNI; NARBAITZ, 2005; ZHANG, 2002). Desse modo, a seguir são abordadas discussões a respeito das seguintes condições operacionais avaliadas no reator eletroquímico: i)

regeneração catódica e anódica; ii) pH do meio líquido e solução eletrolítica; iii) densidade de corrente.

Quando comparados os processos de regeneração catódico e anódico, entende-se que o catódico, para o antibiótico SMX, teoricamente, faria com que houvesse uma melhor dessorção entre o CAG e SMX. Isso ocorreria devido à redução da molécula de água e produção de  $\text{OH}^-$  próximo ao cátodo que, conseqüentemente, aumentaria o pH da solução eletrolítica nessa região do reator. Assim, alteraria a carga dos grupos estruturais presentes na superfície do carvão para a forma negativa, bem como na estrutura molecular do antibiótico, aumentando as forças eletrostáticas de repulsão entre ambos.

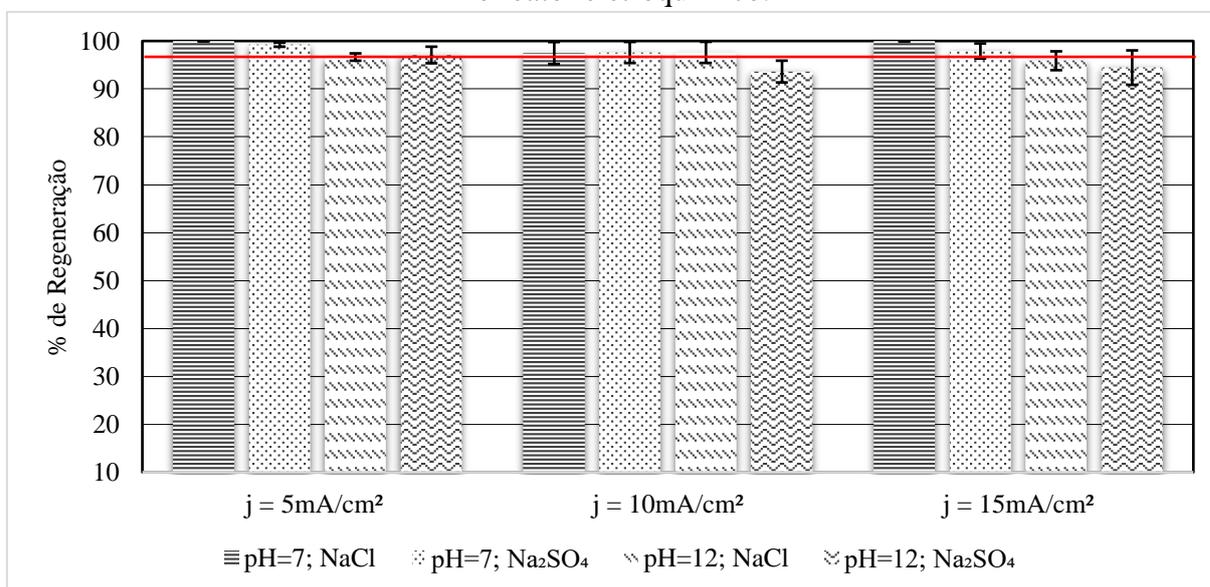
O que governa a repulsão de cargas é o pH da solução eletrolítica, o qual foi alterado durante todos os processos eletroquímicos executados de forma rápida logo nos primeiros minutos, com alterações dos valores para próximos a 10 quando iniciados em 7, e mantidos próximos a 12 quando iniciados em 12, mostrando um predomínio da geração das hidroxilas formadas no cátodo. Entretanto, mesmo quando utilizado o processo anódico de regeneração, o efluente de saída, coletado junto ao ânodo, manteve durante os testes a tendência de aumentar o pH, fato que não era esperado, e sim, a diminuição do pH pela produção de prótons hidrogênio na superfície do ânodo. Dessa forma, devido ao pH do sistema elevar-se, tanto nos testes junto ao cátodo como ao ânodo, independentemente da posição do eletrodo no reator, obteve-se resultados acima de 90%. Porém, atingiu-se maior destaque com processo anódico, o qual pode ser justificado pela maior geração de radicais hidroxilas que realizam a oxidação indireta, e de forma direta na superfície do eletrodo.

Com base nos resultados, observa-se que o processo possui capacidade de regenerar o carvão de forma eficaz junto ao ânodo. Além disso, não houve a necessidade de uso de membrana para melhor eficiência do processo pelo controle do pH. A eficiência no processo pode ser devido ao *design* do reator com difusores de fundo para melhor homogeneização interna da solução, o qual pode auxiliar na mistura dos radicais e produtos oxidantes no meio aquoso. Quando comparado a outros trabalhos, diversos autores relataram melhores eficiências junto ao cátodo para regeneração de CAG saturado com fenol (ZANELLA et al., 2017; BERENGUER et al., 2010; KARIMI-JASHNI; NARBAITZ, 2005; ZHANG, 2002; NARBAITZ; CEN, 1994), azul de metileno (ACUÑA-BEDOYA et al., 2020; SANTOS et al., 2022) e matéria orgânica (FERRÁNDEZ-GÓMEZ; CAZORLA-AMORÓS; MORALLÓN, 2021). Com base nisso, é possível verificar uma dependência de alguns contaminantes a estarem em meios que facilitem a mudança de cargas para uma melhor repulsão entre molécula e CAG,

facilitando a liberação do contaminante no meio aquoso e posterior transformação a outros subprodutos ou a completa mineralização.

Quando avaliado processo eletroquímico junto ao ânodo de DDB, apresentaram-se eficiências de 100% de regeneração do CAG quando utilizadas a solução eletrolítica de NaCl e de 99% para o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com um  $j$  de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Observando esse resultado, é possível sugerir que, quando o CAG esteve próximo do eletrodo de DDB, maior foi a atuação dos radicais hidroxilas, aliados ao favorecimento da menor entalpia de adsorção entre DDB-radical. Além disso, ocorre a geração de compostos oxidantes intermediários, consequentemente, maior o poder de oxidação fornecido para a oxidação/mineralização do SMX. Dessa forma, entende-se que a oxidação direta na superfície do ânodo de diamante, bem como a oxidação pelos HO<sup>•</sup> mediarão os melhores resultados para a regeneração do carvão. Isso justifica-se pelo fato de que os mesmos não se deslocam para longe do ânodo de DDB, apresentando os melhores resultados na câmara anódica pelas melhores eficiências (KAPAŁKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2010).

Figura 15 – Regeneração do CAG junto ao ânodo para as diferentes condições operacionais no reator eletroquímico.



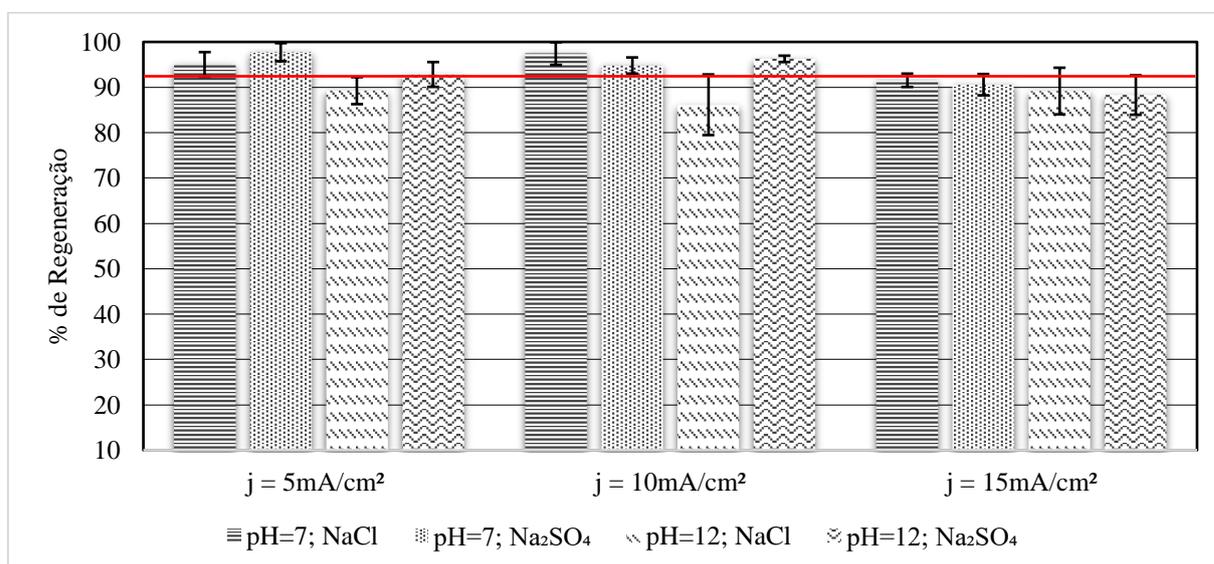
Além dos melhores resultados próximos ao ânodo, ao final das duas horas de processo, dos 24 testes realizados nessa configuração, apenas 3 apresentaram residual final de SMX no meio líquido. A pior condição foi de 0,766 mgSMX residual para o ânodo, entretanto, a recuperação do CAG foi de 100%, mostrando o bom desempenho atingido. Considerando que,

153 mgSMX estavam adsorvidos ao carvão ao início do teste, apenas uma breve parcela da massa do SMX ficou dispersa no líquido final.

Ao contrário desses, para os 24 testes realizados junto ao cátodo, 12 processos apresentaram residual final do seio da solução, com concentrações que variaram de 0,055 mg/L até 2,56 mg/L. Da mesma forma que ao ânodo, os 153 mg de SMX adsorvidos à massa de 10 g de CAG carregado no reator, a maior concentração residual (2,56 mg/L) monitorado ao final de um dos processos catódicos, apresentou 2,56 mg de SMX no seio da solução e uma regeneração do CAG de 92%. Deste modo, percebe-se que mesmo para a condição que mais teve residual de antibiótico no meio aquoso, praticamente toda massa de SMX dispersa na solução foi oxidada.

Para a análise de pH do meio líquido, quando utilizada a solução eletrolítica de NaCl em pH 12, houve uma breve redução da regeneração quando comparado com pH 7 em ambos os processos, anódicos e catódicos. Esse resultado pôde confirmar que a regeneração do CAG, quando carregado com SMX, apresenta uma dependência maior dos oxidantes formados pelas soluções eletrólitos para melhorar eficiência, do que do pH analisado para dessorver o SMX do CAG (repulsão entre cargas). Analisando diretamente o NaCl, ao momento que se inicia o processo regenerativo no reator em pH 7, inicia-se a produção de  $\text{HClO}^-$  ( $E^0 = 1,49 \text{ V}$ ). Esse possui um maior poder oxidativo do que outros subprodutos como o  $\text{OCl}^-$  ( $E^0 = 0,89 \text{ V}$ ) e  $\text{Cl}^-$  ( $E^0 = 1,36 \text{ V}$ ) formados em pH acima de 8 e abaixo de 3, respectivamente, sugerindo assim uma ação direta do  $\text{HClO}^-$  na superfície do CAG carregado, bem como na parcela de SMX que está sendo dessorvido no meio líquido (KEN; SINHA, 2021).

Figura 16 – Regeneração do CAG junto ao cátodo para as diferentes condições operacionais no reator eletroquímico.



Já para a solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  percebe-se eficiências de regeneração do CAG nos pH 7 e 12 acima de 90% em todos os testes para o processo anódico, com um sutil destaque ao pH 7, que apresentou regenerações próximas à 100% para a densidade de corrente de  $5 \text{ mA/cm}^2$ , tanto na análise catódica como anódica. Entretanto, melhores resultados são apresentados próximos ao ânodo devido à formação dos radicais sulfato junto à superfície do DDB assim como o  $\text{HO}^\bullet$ . Dessa forma, sugere-se que o produto das reações formadas entre  $\text{HO}^\bullet$  e  $\text{HSO}_4^-$  mediaram a degradação do SMX nessa câmara do reator. Assim como o NaCl forma o  $\text{HClO}^\bullet$  em pH neutro, o  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  e o  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  possuem maiores potenciais oxidativos em meios ácidos e neutros (BU, ZHU, ZHOU, 2018; ZHANG et al., 2015). O poder de oxidação dos radicais sulfato pode ser provado pelo trabalho de Liu et al., (2019), que mostrou elevada eficiência na degradação do SMX, com apenas 10 minutos de teste por ativação de peroximonossulfato em pH ácido. Nesse sentido, assim como o NaCl, o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito suporte também produz espécies com poder oxidativo favorável à regeneração do CAG e degradação dos compostos emergentes dessorvidos (SONG et al., 2018a).

Ademais, para a densidade de corrente, percebe-se que também não houve grandes alterações no percentual de regeneração do CAG, entretanto, é possível identificar uma tendência à diminuição da eficiência pelo aumento da corrente, com maior destaque para o processo catódico. O aumento da densidade de corrente altera a cinética de degradação a partir de maiores taxas de decaimento da concentração dos poluentes (FRONTISTIS; MANTZAVINOS; MERIÇ, 2018).

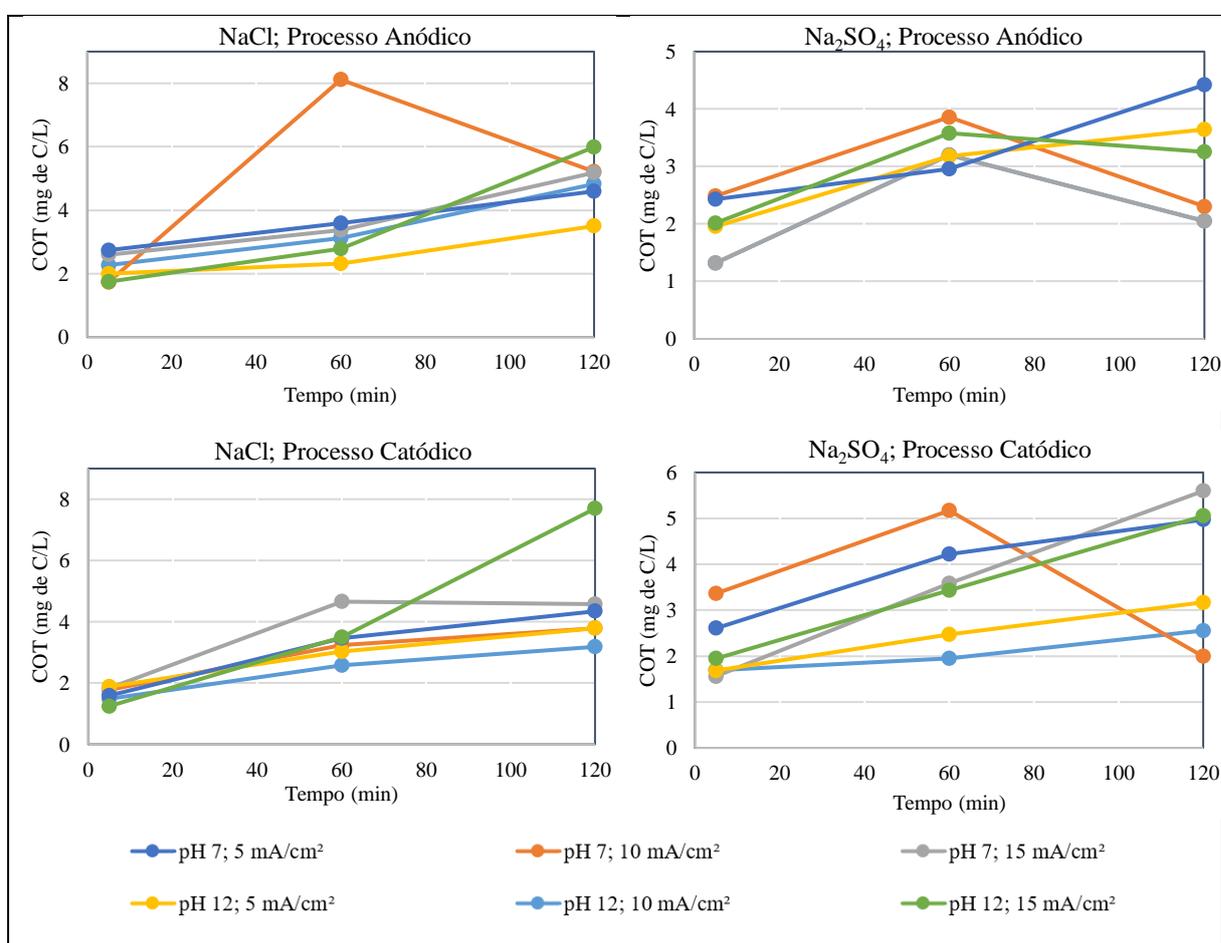
Contudo, o aumento excessivo pode fazer com que seja ultrapassada a corrente limite da célula,  $j_{\text{aplicada}} > j_{\text{lim}}$ , portanto, maior a produção de oxigênio. Além disso, a eletrólise do SMX pode ser controlada pela transferência de massa (limitada pela migração dos contaminantes do meio aquoso à superfície do eletrodo), em uma curva de decaimento da concentração do contaminante característico de uma cinética de primeira ordem, ou seja, de forma exponencial, conseqüentemente, baixando a eficiência do tratamento (KAPAŁKA; FÓTI; COMNINELLIS, 2010; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015). Além disso, outros fenômenos podem ocorrer para a perda de eficiência, como a formação de bolhas de gases na superfície do eletrodo as quais aumentam a resistência elétrica e obstruem os poros do CAG, assim como a conversão do peróxido de hidrogênio formado a oxigênio (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018).

As análises de COT realizadas no tempo de 5, 60 e 120 minutos (Figura 17) para os 48 testes mostram que, em praticamente todos os ensaios, houve um aumento progressivo da quantidade de carbono medido. Esse aumento pode ser justificado pela quebra da estrutura do carvão ao longo do teste que libera pequenas partículas na solução. Quanto aos valores de

concentração do COT, elucidados pelos gráficos da Figura 17, percebe-se concentrações que variaram na faixa de 2 mg de carbono orgânico até 8 mg, não sendo possível buscar uma relação entre o aumento da concentração pela condição operacional utilizada.

Resultados similares do aumento progressivo do COT foram encontrados nos trabalhos de Weng e Hsu, (2008), Zhan et al., (2016) e Ferrández-Gómez, Cazorla-Amorós, Morallón, (2021), sendo que foram associados ao aumento do COT pelo inadequado uso da densidade de corrente, tempo de operação; tipo dos eletrodos; e da relação entre o aumento do COT e maiores picos de detecção de compostos por espectrômetro, respectivamente.

Figura 17 – Resultados do COT para os processos de regeneração do CAG nas diferentes condições operacionais avaliadas.



## 5.2.2 Determinação do melhor tempo de operação no reator eletroquímico

O teste que apresentou melhor eficiência na regeneração do CAG foi avaliado para a otimização do tempo de operação. Deste modo, o melhor tempo de operação foi determinado a

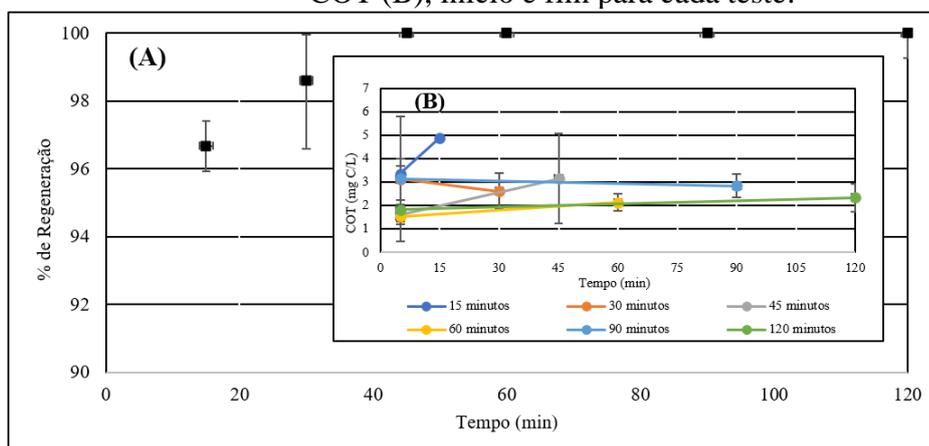
partir do uso das seguintes condições: solução eletrolítica de NaCl, pH 7, densidade de corrente de 5 mA/cm<sup>2</sup> e processo de regeneração anódico (Figura 15).

A partir das condições operacionais encontradas, os tempos de 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos foram avaliados no reator eletroquímico. A Figura 18(A) apresenta o resultado da regeneração do CAG carregado com o SMX para os respectivos tempos de operação. Na figura, é possível visualizar que em 15 minutos de operação já é possível identificar uma regeneração acima de 95% e para 30 minutos de operação, próximos a 99%. Quando utilizado a equação 24, para o cálculo energético, em 15 minutos de operação o consumo foi de 0,07875 kWh/KgCAG, contra 0,1575 kWh/KgCAG para 30 minutos. Considerando uma tarifa de R\$ 0,92/kWh no Brasil, o custo para regenerar 1 t de CAG seria de R\$ 72,15, quando utilizado um processo de 15 minutos. Esse resultado pôde demonstrar que 15 minutos de operação são suficientes para ter regenerações próximas a 100%, a partir das condições operacionais estabelecidas por testes anteriores e com metade do consumo de energia quando comparado ao teste de 30 minutos.

Ao final de cada um dos testes realizado para os tempos avaliados, não foi detectado SMX no meio líquido ao final do processo eletroquímico. Entretanto, houve o mesmo aumento no COT (Figura 18B) detectado no item 5.2.1, isso sugere que ocorreu perda de partículas do CAG ao longo do teste que foram detectados na análise de COT.

Esse resultado mostra que as condições operacionais estabelecidas, design do reator, regime de operação, materiais dos eletrodos e do tipo de contaminante, influenciam no tempo de regeneração do CAG. Ao contrário de outros trabalhos que realizaram o mesmo teste, Zhou et al., (2019) obtiveram o melhor tempo em 30 minutos, Berenguer et al., (2010) com 3 horas e Ferrández-Gómez et al., (2021) com 5 horas para regenerar o CAG. Deste modo, é possível perceber uma maior rapidez quando comparados aos 15 minutos apresentados nesse trabalho.

Figura 18 – Resultado da otimização do tempo de operação (A) e as respectivas análises de COT (B), início e fim para cada teste.

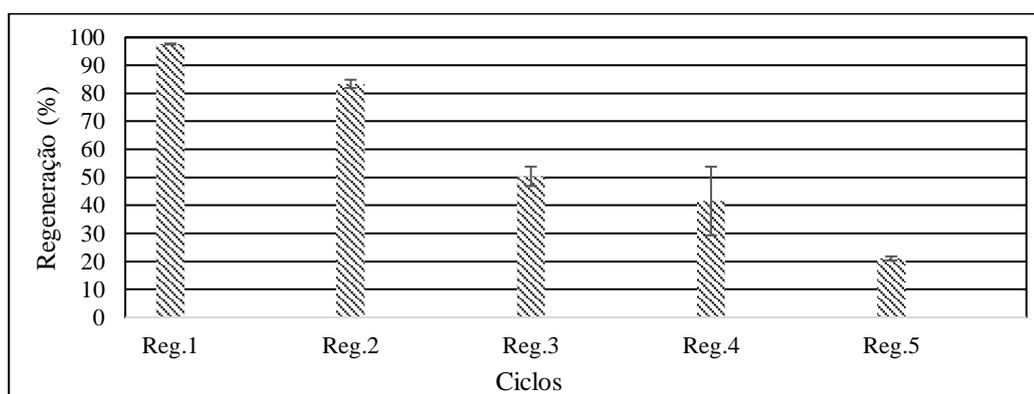


### 5.2.3 Ciclos de regeneração

Os resultados dos ciclos de adsorção-regeneração do CAG são apresentados na Figura 19. É possível perceber que após o primeiro ciclo inicia-se uma perda da capacidade de regeneração comparado ao segundo processo, e assim, consecutivamente até o quinto. Isso mostra que o CAG pode ser regenerado de maneira satisfatória nos dois primeiros ciclos, entretanto, no terceiro ciclo atingiu-se 50%. Deste modo, possíveis ajustes nas condições operacionais para otimização do processo regenerativo podem ser avaliados, como aumento do tempo de operação, densidade de corrente, temperatura e outros. Por fim, ao quinto ciclo, o CAG perde 80% da sua capacidade de regeneração, desta forma, sugere-se a obstrução dos poros do carvão, pela modificação da morfologia, e pela forte atração entre SMX e CAG que dificulta a dessorção do SMX.

Destaca-se que, durante os ciclos, também ocorreram o aumento dos níveis de carbono orgânico total em cada uma das etapas de adsorção e recuperação. Além disso, ao final de cada ciclo, a amostra residual analisada em HPLC para detecção de SMX no meio aquoso detectou níveis próximos a zero, demonstrando que as moléculas de antibiótico que dessorveram foram oxidadas. Entretanto, para esse estudo, o CAG perde a capacidade de ser regenerado de forma satisfatória quando não modificado nenhum parâmetro operacional ao longo de cada ciclo, algo que deve ser avaliado e testado quando for utilizado para projetos piloto para ser aplicado em escala real, com o objetivo de não perder a capacidade regenerativa do carvão.

Figura 19 – Resultado dos ciclos de regeneração de CAG.



Outros autores, que também avaliaram os ciclos de adsorção-regeneração do CAG, tiveram menor perda de eficiência, como os trabalhos de Zhou e Lei (2006), Wang; Balasubramanian, (2009) e Santos et al. (2022). Entretanto, há trabalhos como o de Delpeux-

Ouldriane et al., (2015) e Alvarez-Pugliese et al., (2019) que tiveram melhora nas eficiências ao longo dos ciclos, sendo esse fenômeno não totalmente compreendido pelos autores, entretanto, Sharif et al., (2017) justificou o aumento da eficiência pela oxidação do material adsorvente e abertura de novos poros para adsorção do contaminante.

Desse modo, mostra-se que, os processos estão influenciados pelas condições operacionais fornecidas ao sistema, *design* de reator, tipo do contaminante e material adsorvente. Esses fatores podem apresentar divergências nos resultados de regeneração do CAG ao longo dos testes. Neste caso, para o presente trabalho, houve um rápido decréscimo na capacidade regenerativa.

## 6 CONCLUSÃO

Este trabalho avaliou a capacidade do CAG carregado com o antibiótico SMX em ser recuperado com o uso da OEA. Os resultados mostram uma boa capacidade do processo eletroquímico em regenerar o carvão ativado que pode ser utilizado em diferentes processos de tratamento de efluentes e água para remoção de contaminantes. Desse modo, foi demonstrado pelos testes em laboratório que o processo de OEA mostrou condições satisfatórias para remoção do poluente emergente SMX adsorvido ao CAG e sua posterior oxidação.

Quando avaliado a dessorção do SMX sem aplicação da OEA em solução salina de NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ajustada em pH ácido, neutro e básico, verificou-se melhores dessorções em pH alcalino, devido à repulsão de cargas entre CAG e SMX. Essa dessorção justifica-se pelos grupos funcionais do CAG estarem com carga negativa ( $pH_{\text{solução}} > PCZ_{\text{cag}}$ ), assim como o SMX. Entretanto, quando utilizado pH básico para a solução eletrolítica na OEA, percebeu-se uma breve queda na regeneração em comparação ao pH neutro.

Nos testes com a OEA, apresentaram melhores condições operacionais para regenerar o CAG com SMX quando avaliado a regeneração de forma anódica, solução eletrolítica de 5 g/L de NaCl em pH neutro, densidade de corrente de 5 mA/cm<sup>2</sup> e tempo de operação de 15 minutos. Para essa configuração, a regeneração aproximada foi de 97%, sendo necessários 0,07875 kWh/KgCAG regenerado. A oxidação do SMX foi comprovada pela não detecção dele ao final do teste no meio líquido. Contudo, para as análises de COT, houve um aumento progressivo ao longo dos testes, sendo justificado pela perda de massa do carvão no meio líquido.

Quando analisados os ciclos de adsorção e regeneração da mesma porção do CAG, após o terceiro ciclo, ocorreu uma redução de 50% da regeneração, chegando a 21% de regeneração no quinto ciclo. A diminuição da capacidade regenerativa está aliada a possibilidade de obstrução dos poros do CAG, assim como a forte atração físico-química entre SMX e carvão. Essa perda progressiva da capacidade regenerativa poderia ser minimizada com um possível acréscimo da densidade de corrente e tempo de operação ao longo de cada ciclo, compensando a diminuição da eficiência, além de outras alterações nas condições operacionais.

Visto dessa forma, a OEA mostra-se promissora para regeneração de CAG carregado com contaminantes adsorvidos de estações de tratamento convencional de esgotos e águas, sendo assim, uma proposta de polimento final ao tratamento. Atenta-se que, o CAG provindo de estações de tratamento de água e esgoto contêm diferentes contaminantes orgânicos e inorgânicos que podem dificultar o uso deste processo. Portanto, estudos mais aprofundados

devem ser realizados com CAG carregado direto de estações de tratamento para uma melhor avaliação dos resultados e possível emprego da técnica em escala real.

## 7 TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o processo de OEA diretamente no CAG de ETE e ETA, com reator dimensionado para regenerar o CAG *in situ*;
- Usar cátodos e ânodos com valor de mercado economicamente viáveis, como por exemplo, ADE<sup>®</sup>;
- Avaliar outras configurações de reatores para otimizar o processo;
- Avaliar os compostos intermediários gerados pela oxidação do SMX com análise de espectroscopia de massas;
- Avaliar a toxicidade do efluente resultante do processo.

## REFERÊNCIAS

- ACUÑA-BEDOYA, J. et al. Evaluation of electrolytic reactor configuration for the regeneration of granular activated carbon saturated with methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, 1 out. 2020.
- ALVAREZ-PUGLIESE, C. E. et al. Electrolytic regeneration of granular activated carbon saturated with diclofenac using BDD anodes. **Diamond and Related Materials**, v. 93, p. 193–199, 1 mar. 2019.
- ALVES, S. A.; FERREIRA, T. C. R.; LANZA, M. R. V. Oxidação eletroquímica do herbicida tebutiuron utilizando eletrodo do tipo DSA. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 1981–1984, 2012.
- ANDRADE, F. V. DE. **Tecnologias alternativas para remoção de contaminantes emergentes em meio aquoso**. Tese de doutorado—Belo Horizonte: UFMG, 2015.
- AQUINO, S. F. DE; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187–204, set. 2013.
- ARSAND, J. B. et al. Presence of antibiotic resistance genes and its association with antibiotic occurrence in Dilúvio River in southern Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 738, p. 139781, 10 out. 2020.
- AVISAR, D.; LESTER, Y.; RONEN, D. Sulfamethoxazole contamination of a deep phreatic aquifer. **Science of The Total Environment**, v. 407, n. 14, p. 4278–4282, 1 jul. 2009.
- BACHMANN, S. A. L.; CALVETE, T.; FÉRIS, L. A. Caffeine removal from aqueous media by adsorption: An overview of adsorbents evolution and the kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Science of the Total Environment**, v. 767, 1 maio 2021.
- BAKTI, A. I.; GARESO, P. L. Characterization of Active Carbon Prepared from Coconuts Shells using FTIR, XRD and SEM Techniques. **Jurnal Ilmiah Pendidikan Fisika Al-Biruni**, v. 7, n. 1, p. 33–39, 29 abr. 2018.
- BASTOS, R. V. **Estudo da degradação do antibiótico sulfametoxazol em solução aquosa por fotólise**. Tese de doutorado—São Paulo: USP, 2012.
- BEHNAMFARD, A.; SALARIRAD, M. M. Characterization of coconut shell-based activated carbon and its application in the removal of Zn(II) from its aqueous solution by adsorption. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 37–39, p. 7180–7195, 10 nov. 2014.
- BERENGUER, R. et al. Electrochemical regeneration and porosity recovery of phenol-saturated granular activated carbon in an alkaline medium. **Carbon**, v. 48, n. 10, p. 2734–2745, ago. 2010.

- BERGMANN, M. E. H.; ROLLIN, J. Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes. **Catalysis Today**, v. 124, n. 3–4, p. 198–203, 30 jun. 2007.
- BEZERRA, A. F. **Carvão ativado de endocarpo de coco da baía produzido em forno micro-ondas**. Dissertação de mestrado—Paraíba: Universidade Federal da Paraíba, 2012.
- BOUAZIZ, I. et al. A comparative study for the electrochemical regeneration of adsorbents loaded with methylene blue. **J. Water Environ. Nanotechnol**, v. 2, n. 1, p. 17–25, 2017.
- BOYE, B. et al. Electrochemical incineration of chloromethylphenoxy herbicides in acid medium by anodic oxidation with boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 14, p. 2872–2880, 15 mar. 2006.
- BRASIL. **RESOLUÇÃO CONAMA nº 1. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para a avaliação de impacto ambiental**. Brasília: [s.n.].
- BRITO, C. D. N. et al. Understanding active chlorine species production using boron doped diamond films with lower and higher sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> ratio. **Electrochemistry Communications**, v. 55, p. 34–38, 1 ago. 2015.
- BU, L.; ZHU, S.; ZHOU, S. Degradation of atrazine by electrochemically activated persulfate using BDD anode: Role of radicals and influencing factors. **Chemosphere**, v. 195, p. 236–244, 1 mar. 2018.
- CAPLETON, A. C. et al. Prioritising veterinary medicines according to their potential indirect human exposure and toxicity profile. **Toxicology Letters**, v. 163, n. 3, p. 213–223, 1 jun. 2006.
- CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R. DE; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, jul. 2006.
- CHEMICALIZE. Chemicalize Instant Cheminformatics Solutions. Chemicalize calculation module developed by ChemAxon. Chemicalize was used for Sulfametoxazole, properties and microspeciation in aqueous solution as a function of pH Disponível em: <https://chemicalize.com>, 2023.
- CHERNICHARO, C. A. DE L. et al. Panorama do tratamento de esgoto sanitário nas regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste do Brasil: tecnologias mais empregadas. **Revista DAE**, v. 66, n. 213, p. 5–19, 2018.
- COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11–12, p. 1857–1862, ago. 1994.

- COMNINELLIS, C.; NERINI, A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. **JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY**, v. 25, p. 23–28, 1995.
- COSTA, L. R. DE C. et al. Determination of optimal operating parameters for tetracycline removal by adsorption from synthetic and real aqueous solutions. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 55, n. 14, p. 1615–1623, 2020.
- DA SILVA, A. J. C. et al. Electrochemical treatment of fresh, brine and saline produced water generated by petrochemical industry using Ti/IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and BDD in flow reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 233, p. 47–55, nov. 2013.
- DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLE, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p. 442–448, nov. 2011.
- DELPEUX-OULDRIANE, S. et al. The role played by local pH and pore size distribution in the electrochemical regeneration of carbon fabrics loaded with bentazon. **Carbon**, v. 94, p. 816–825, 29 nov. 2015.
- DIAS, I. DO N. **Degradação de fluoreno, sulfametoxazol e trimetropima por fotocatalise, foto-fenton e foto-fenton mediado por complexos de ferrioxalato utilizando radiação solar natural e artificial**. Tese de doutorado—Rio de Janeiro: UFRJ, fev. 2015.
- FERRÁNDEZ-GÓMEZ, B. et al. Electrochemical regeneration of spent activated carbon from drinking water treatment plant at different scale reactors. **Chemosphere**, v. 264, p. 128399, fev. 2021.
- FERRÁNDEZ-GÓMEZ, B.; CAZORLA-AMORÓS, D.; MORALLÓN, E. Feasibility of electrochemical regeneration of activated carbon used in drinking water treatment plant. Reactor configuration design at a pilot scale. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 148, p. 846–857, 1 abr. 2021.
- FLOX, C. et al. Degradation of 4,6-dinitro-o-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 18, p. 3685–3692, 10 jun. 2005.
- FÓTI, G. et al. Characterization of DSA type electrodes prepared by rapid thermal decomposition of the metal precursor. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 5, p. 813–818, out. 1998.
- FRONTISTIS, Z.; MANTZAVINOS, D.; MERIÇ, S. Degradation of antibiotic ampicillin on boron-doped diamond anode using the combined electrochemical oxidation - Sodium persulfate process. **Journal of Environmental Management**, v. 223, p. 878–887, 1 out. 2018.

- GANDINI, D. et al. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 1345–1350, 2000.
- GARCIA-SEGURA, S.; VIEIRA DOS SANTOS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Role of sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> ratio on the electrocatalytic properties of boron-doped diamond electrodes: A mini review. **Electrochemistry Communications**, v. 59, p. 52–55, 27 out. 2015.
- GEISSEN, V. et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57–65, 1 mar. 2015.
- GUO, L.; LI, X.; CHEN, G. Techniques of Electrode Fabrication. Em: COMNINELLIS, C.; CHEN, G. (Eds.). **Electrochemistry for the Environment**. New York, NY: Springer New York, 2010.
- HARO, N. K. et al. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the adsorption of paracetamol in activated carbon in batch model and fixed-bed column. **Applied Water Science**, v. 11, n. 2, fev. 2021.
- HUANG, Y.; MA, E.; ZHAO, G. Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 69, p. 447–455, 1 jul. 2015.
- ISIDORI, M. et al. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. **Science of The Total Environment**, v. 346, n. 1–3, p. 87–98, 15 jun. 2005.
- ISLAM, M. S. et al. Adsorption capability of activated carbon synthesized from coconut shell. **Carbon Letters**, v. 20, n. 1, p. 1–9, 1 out. 2016.
- KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C. **Basic Principles of the Electrochemical Mineralization of Organic Pollutants for Wastewater Treatment**. [s.l.] Springer New York, 2010.
- KARIMI-JASHNI, A.; NARBAITZ, R. M. Electrochemical reactivation of granular activated carbon: PH dependence. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 4, n. 3, p. 187–194, 2005.
- KARTHIKEYAN, K. G.; MEYER, M. T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. **Science of the Total Environment**, v. 361, n. 1–3, p. 196–207, 15 maio 2006.
- KEN, D. S.; SINHA, A. Dimensionally stable anode (Ti/RuO<sub>2</sub>) mediated electro-oxidation and multi-response optimization study for remediation of coke-oven wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 105025, 1 fev. 2021.

- KÖCK-SCHULMEYER, M. et al. Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. **Science of The Total Environment**, v. 458–460, p. 466–476, 1 ago. 2013.
- KOLPIN, D. W. et al. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 6, p. 1202–1211, 1 mar. 2002.
- LANCHOTE, V. L. et al. HPLC screening and GC-MS confirmation of triazine herbicides residues in drinking water from sugar cane area in Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 118, p. 329–337, 2000.
- LIU, S. et al. Regeneration of Rhodamine B saturated activated carbon by an electro-peroxone process. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 584–594, 1 dez. 2017.
- LIU, Z. et al. Electrochemical activation of peroxydisulfate with ACF cathode: Kinetics, influencing factors, mechanism, and application potential. **Water Research**, v. 159, p. 111–121, 1 ago. 2019.
- MANAHAN, S. E. **Química Ambiental**. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- MANGUEIRA, E. S. V. **Produção de carvão ativado a partir do endocarpo de coco da baía (coco nucifera) aplicado ao processo de adsorção do herbicida metribuzin**. Dissertação de mestrado—Paraíba: Universidade Federal da Paraíba, 2014.
- MANOUCHEHRI, F. et al. Preparation and characterization of SbCl<sub>5</sub> supported on coconut shell as nanocatalyst for the synthesis of novel 2-amino-3-phenylsulfonyl-4-aryl-4H-benzo[h]chromens. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 15, n. 8, p. 1673–1683, 1 ago. 2018.
- MARQUES, S. C. R. et al. Pharmaceuticals removal by activated carbons: Role of morphology on cyclic thermal regeneration. **Chemical Engineering Journal**, v. 321, p. 233–244, ago. 2017.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. et al. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13362–13407, 23 dez. 2015.
- MCQUILLAN, R. V. **The electrochemical regeneration of granular activated carbons in situ of permeable reactive barriers**. Thesis—Melbourne: The University of Melbourne, 2021.
- MCQUILLAN, R. V.; STEVENS, G. W.; MUMFORD, K. A. The electrochemical regeneration of granular activated carbons: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 355, p. 34–49, 5 ago. 2018.
- MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

- METCALF & EDDY. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5. ed. New York: [s.n.].
- MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 1 ago. 2018.
- MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 11 jul. 2017.
- MOREIRA, F. C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 1 mar. 2017.
- MURANAKA, CÍ. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. Tese de doutorado—São Paulo: Universidade de São Paulo, 14 set. 2010.
- NARBAITZ, R. M.; CEN, J. Electrochemical regeneration of granular activated carbon. **Water Research**, v. 28, n. 8, p. 1771–1778, ago. 1994.
- NARBAITZ, R. M.; KARIMI-JASHNI, A. Electrochemical reactivation of granular activated carbon: Impact of reactor configuration. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 414–423, 15 jul. 2012.
- NARBAITZ, R. M.; MCEWEN, J. Electrochemical regeneration of field spent GAC from two water treatment plants. **Water Research**, v. 46, n. 15, p. 4852–4860, out. 2012.
- NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Processos oxidativos avançados Fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2017.
- PANIZZA, M. Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants. Em: COMNINELLIS, C.; CHEN, G. (Eds.). **Electrochemistry for the Environment**. [s.l.] Springer New York, 2010. p. 1–563.
- PANIZZA, M.; KAPALKA, A.; COMNINELLIS, CH. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2289–2295, 1 jan. 2008.
- PEDERSEN, J. A.; SOLIMAN, M.; SUFFET, I. H. Human pharmaceuticals, hormones, and personal care product ingredients in runoff from agricultural fields irrigated with treated wastewater. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 5, p. 1625–1632, 9 mar. 2005.

- PEREIRA, P. F. et al. Fast and simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim using batch injection analysis with amperometric detection and boron-doped diamond electrode. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 663–668, 1 jun. 2015.
- PESQUEIRA, J. F. J. R.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. Environmental impact assessment of advanced urban wastewater treatment technologies for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 261, p. 121078, 10 jul. 2020.
- PICCIN, J. S. **Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corantes**. Tese de doutorado—Porto Alegre: UFRGS, 2013.
- RAMÍREZ-MALULE, H.; QUIÑONES-MURILLO, D. H.; MANOTAS-DUQUE, D. Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis. **Emerging Contaminants**, v. 6, p. 179–193, 1 jan. 2020.
- RAMOS, P. H. et al. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1139–1143, 2009.
- RAWAL, S.; JOSHI, B.; KUMAR, Y. Synthesis and characterization of activated carbon from the biomass of *Saccharum bengalense* for electrochemical supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 20, p. 418–426, 1 dez. 2018.
- REGUYAL, F.; SARMAH, A. K. Adsorption of sulfamethoxazole by magnetic biochar: Effects of pH, ionic strength, natural organic matter and 17 $\alpha$ -ethinylestradiol. **Science of The Total Environment**, v. 628–629, p. 722–730, 1 jul. 2018.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. [s.l.] John Wiley & Sons, 1984.
- SALVADOR, F. et al. Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, n. C, p. 277–296, 15 jan. 2015.
- SANTOS, D. H. S. et al. Regeneration of activated carbon adsorbent by anodic and cathodic electrochemical process. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 159, p. 1150–1163, 1 mar. 2022.
- SÄRKKÄ, H.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Recent developments of electro-oxidation in water treatment — A review. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 754, p. 46–56, 6 out. 2015.
- SASIDHARAN PILLAI, I. M.; GUPTA, A. K. Anodic oxidation of coke oven wastewater: Multiparameter optimization for simultaneous removal of cyanide, COD and phenol. **Journal of Environmental Management**, v. 176, p. 45–53, 1 jul. 2016.

- SHARIF, F. et al. Electrochemical regeneration of a reduced graphene oxide/magnetite composite adsorbent loaded with methylene blue. **Water Research**, v. 114, p. 237–245, maio 2017.
- SILVA, R. R. F. DA. **Sistema híbrido de tratamento de efluente contaminado com fenol: degradação foto-oxidativa seguida de adsorção com carvão ativado**. Tese de doutorado—Campina Grande: UFCG, 2021.
- SILVA, S. W. DA. **Tratamento de águas residuárias contaminadas com poluentes orgânicos emergentes utilizando processos avançados de oxidação**. Tese de doutorado—Porto Alegre: UFRGS, 2018.
- SIMÕES, A. S. DE M. **Estudo da degradação de microcontaminantes em efluentes por radiação ultravioleta e processo oxidativo foto Fenton**. Tese de doutorado—João Pessoa: [s.n.].
- SONG, H. et al. Electrochemical activation of persulfates at BDD anode: Radical or nonradical oxidation? **Water Research**, v. 128, p. 393–401, 1 jan. 2018a.
- SONG, H. et al. Enhanced degradation of antibiotic sulfamethoxazole by electrochemical activation of PDS using carbon anodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 344, p. 12–20, 15 jul. 2018b.
- SOUZA, P. A. R. DE. **Avaliação da adsorção de contaminantes emergentes pela Casca de Banana e Folhas da Typha angustifolia L.** Dissertação de mestrado—Catalão: Universidade Federal de Goiás, 2015.
- SPERLING, M. VON. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014. v. 1
- STASINAKIS, A. S. et al. Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant. **Science of The Total Environment**, v. 463–464, p. 1067–1075, 1 out. 2013.
- STUMPF, M. et al. Organic residues in lake and drinking water from the lagoa de Juturnaíba (região dos lagos - RJ, Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, n. 5, p. 509–514, 1997.
- SUJIONO, E. H. et al. Fabrication and characterization of coconut shell activated carbon using variation chemical activation for wastewater treatment application. **Results in Chemistry**, v. 4, 1 jan. 2022.
- TAMBOSI, J. L. et al. Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (STP). **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 411–420, 2010.

- TEIXEIRA, J. DA L. **Obtenção e caracterização de carvão ativado a partir da casca de coco verde**. Dissertação de mestrado—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2020.
- TOBAJAS, M. et al. Assessment of toxicity and biodegradability on activated sludge of priority and emerging pollutants. **Environmental Technology**, v. 37, n. 6, p. 713–721, 18 mar. 2016.
- WANG, J.; WANG, S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 1502–1517, 15 fev. 2018.
- WANG, L.; BALASUBRAMANIAN, N. Electrochemical regeneration of granular activated carbon saturated with organic compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 763–768, 15 dez. 2009.
- WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. **AIChE Journal**, v. 20, n. 2, p. 228–238, mar. 1974.
- WENG, C.-H.; HSU, M.-C. Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process. **Separation and Purification Technology**, v. 64, n. 2, p. 227–236, 17 dez. 2008.
- WU, D. et al. Determination of phenol degradation in chloride ion rich water by ferrate using a chromatographic method in combination with on-line mass spectrometry analysis. **Analytical Methods**, v. 11, n. 36, p. 4651–4658, 28 set. 2019.
- YAO, J.; ZHANG, Y.; DONG, Z. Enhanced degradation of contaminants of emerging concern by electrochemically activated peroxymonosulfate: Performance, mechanism, and influencing factors. **Chemical Engineering Journal**, v. 415, p. 128938, 1 jul. 2021.
- ZANELLA, O. **Produção de carvão ativado a partir do engaço da uva e estudo da regeneração eletroquímica do mesmo em um reator desenvolvido em escala laboratorial**. Tese de doutorado—Porto Alegre: UFRGS, 2015.
- ZANELLA, O. et al. Electrochemical regeneration of phenol-saturated activated carbon – proposal of a reactor. **Environmental Technology**, v. 38, n. 5, p. 549–557, 4 mar. 2017.
- ZHAN, J. et al. Simultaneous regeneration of p-nitrophenol-saturated activated carbon fiber and mineralization of desorbed pollutants by electro-peroxone process. **Carbon**, v. 101, p. 399–408, 1 maio 2016.
- ZHANG, B. T. et al. Sulfate radical and its application in decontamination technologies. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 16, p. 1756–1800, 18 ago. 2015.
- ZHANG, H. Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method. **Chemical Engineering Journal**, v. 85, n. 1, p. 81–85, jan. 2002.

ZHOU, M. H.; LEI, L. C. Electrochemical regeneration of activated carbon loaded with p-nitrophenol in a fluidized electrochemical reactor. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 21, p. 4489–4496, 1 jun. 2006.

ZHOU, W. et al. “Self-cleaning” electrochemical regeneration of dye-loaded activated carbon. **Electrochemistry Communications**, v. 100, p. 85–89, 1 mar. 2019.