

Regeneração eletroquímica de tecidos de carvão ativado

Eric Wormann Maffazzioli

Eric Wormann Maffazzoli

**REGENERAÇÃO ELETROQUÍMICA DE TECIDOS DE
CARVÃO ATIVADO**

Trabalho apresentado à Universidade Federal de Santa Catarina para a Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Orientadora: Doutoranda Alcione A. de Almeida

Florianópolis, 2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Maffazzioli, Eric Wormann

Regeneração eletroquímica de tecidos de carvão ativado /
Eric Wormann Maffazzioli ; orientadora, Alcione Aparecida
de Almeida - Florianópolis, SC, 2015.
67 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico.
Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental.

Inclui referências

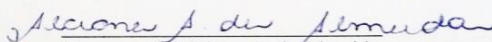
1. Engenharia Sanitária e Ambiental. 2. Adsorção de
micropoluentes. 3. Tecidos de carvão ativado. 4.
Regeneração eletroquímica. I. Almeida, Alcione Aparecida de
. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em
Engenharia Sanitária e Ambiental. III. Título.

Eric Wormann Maffazzioli

**REGENERAÇÃO ELETROQUÍMICA DE TECIDOS DE
CARVÃO ATIVADO**


Trabalho submetido à Banca Examinadora como parte dos requisitos para Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental – TCC II.

Florianópolis, 02 de dezembro de 2015.

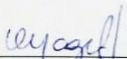


Doutoranda Alcione A. de Almeida
Orientadora

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Maurício Luiz Sens
Membro da banca



Prof.ª Dr.ª Maria Eliza Nagel Hassemer
Membro da banca

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que de alguma forma me proporcionaram apoio na a elaboração do presente trabalho e em toda minha trajetória acadêmica.

Primeiramente, agradeço à minha orientadora Alcione Almeida por todos os esclarecimentos, disponibilidade e compreensão ao longo do período de elaboração do tcc.

A todos os amigos que sempre me apoiaram e contribuíram imensamente para o meu crescimento pessoal e profissional.

Enfim, gostaria de expressar minha imensa gratidão à minha família, em especial a meus pais Valeria e Fernando, pelo amor incondicional e por todo o suporte fornecido ao longo de todos os anos de minha formação.

RESUMO

De forma a minimizar o lançamento de micropoluentes ao ambiente, torna-se necessária a adoção de tecnologias complementares de tratamento nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE), como a adsorção por carvão ativado. O presente projeto tem por objetivo avaliar a possibilidade de aplicação de uma técnica de regeneração alternativa, compatível com a utilização de Tecidos de Carvão Ativado (TCA), de forma a reduzir os custos inerentes ao processo de adsorção. A regeneração eletroquímica foi proposta, processo em que a dessorção do poluente ocorre através da geração de uma repulsão eletrostática. O estudo foi conduzido em três etapas distintas: primeiramente foram determinadas a cinética e a capacidade de adsorção do TCA empregado para duas moléculas (paracetamol e carbamazepina). Em sequência, através da utilização de um piloto em escala laboratorial, foram verificadas as eficiências do processo de dessorção dos poluentes retidos no adsorvente utilizando-se três correntes elétricas (-50 mA, -100 mA e -200 mA) e quatro vazões diferentes (5 L h^{-1} , 10 L h^{-1} , 15 L h^{-1} e 24 L h^{-1}). Finalmente, uma unidade piloto foi empregada de forma a aproximar as análises às condições comumente observadas em escala real, sendo para tal utilizada uma mistura de nove moléculas diferentes. Os resultados encontrados atestam a eficiência do TCA na adsorção dos micropoluentes estudados, sendo observada uma clara melhora na velocidade de adsorção em condições de fluxo. Quanto ao processo de dessorção, os resultados demonstram que a capacidade de adsorção aparente para a carbamazepina não foi afetada pelo mesmo. Em respeito ao paracetamol observa-se uma ligeira melhora na capacidade de adsorção aparente após o processo de dessorção ($172 \mu\text{mol g}^{-1}$) em relação à amostra de controle ($155 \mu\text{mol g}^{-1}$), em que a etapa de dessorção não foi realizada. Portanto, somente a regeneração do TCA para a eliminação do paracetamol se mostrou ligeiramente eficaz. A transposição do processo de regeneração eletroquímica para a escala piloto, tampouco se mostrou eficaz para concentrações típicas encontradas no meio ambiente.

Palavras-chave: micropoluentes, adsorção, tecidos de carvão ativado, regeneração eletroquímica.

ABSTRACT

In order to minimize the discharge of micropollutants in the environment, it becomes necessary to adopt complementary treatment technologies in Wastewater Treatment Plants (WTP), such as the adsorption by Activated Carbon (CA). This project aims to evaluate the possibility of implementing an alternative regeneration technique, compatible with the use of Activated Carbon Fibers (ACF), in order to reduce the costs of the adsorption process. The electrochemical regeneration has been proposed, in which the desorption of the micropollutants occurs by generating an electrostatic repulsion. The study was conducted in three distinct stages: at first, the kinetics and the adsorption capacity of the ACF were determined for two molecules (paracetamol and carbamazepine). In sequence, by using a mini pilot unit, the efficiency of the desorption process was verified for three different electric currents (-50 mA, -100 mA and -200 mA) and four different flow rates (5 L h⁻¹, 10 L h⁻¹, 15 L h⁻¹ and 24 L h⁻¹). Finally, a pilot unit was used in order to approximate the analysis conditions to those usually observed in the environment, being used for such a mixture of nine different molecules. The results attest the ACF's efficiency on the adsorption of the studied micropollutants, also showing a clear improvement in the adsorption rate under flowing conditions. For the desorption process, the results demonstrate that the apparent adsorption capacity for the carbamazepine was not affected. Whereas, for the paracetamol, a slight improvement in the apparent adsorption capacity was found after the desorption process (172 μmol g⁻¹) in relation to the control sample (155 μmol g⁻¹), in which the desorption step was not performed. Therefore, only the regeneration of the ACF for the elimination of the paracetamol was shown somewhat effective. The transposition of the electrochemical regeneration process to a pilot scale neither was shown effective in regard to the typical concentrations found in the environment.

Keywords: micropollutants, adsorption, activated carbon fibers, electrochemical regeneration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diferentes tipos de malhas de Backer & Tanenhaus.	27
Figura 2: Micrografia do TCA utilizado aumentado 25 vezes (a) e 1000 vezes (b).	28
Figura 3: Cinéticas de dessorção para a aspirina, o ácido clofíbrico e o ibuprofeno.	32
Figura 4: Aparato experimental para a realização das cinéticas e isoterma de adsorção.	36
Figura 5: Apresentação do mini piloto de adsorção em circuito fechado	37
Figura 6: Representação do piloto de adsorção.....	39
Figura 7: Representação do interior da célula de adsorção/dessorção, com os eletrodos nas laterais da célula de forma a fornecer a corrente elétrica às camadas de TCA inseridas no centro da mesma.	40
Figura 8: Concentração de ácido clofíbrico dessorvido por uma corrente de -100 mA e vazão de 1,5 L h ⁻¹	42
Figura 9: Isotermas em alta concentração para o paracetamol (a) e carbamazepina (b).	44
Figura 10: Cinéticas em alta concentração para o paracetamol (a) e carbamazepina (b).	45
Figura 11: Perfil de concentração obtido para o paracetamol.	47
Figura 12: Perfil de concentração obtido para a carbamazepina.....	48
Figura 13: Concentrações de COT ao longo do ciclo de adsorção/dessorção do paracetamol.	49
Figura 14: Comparação das concentrações de paracetamol na presença e na ausência da fase de regeneração eletroquímica.	50
Figura 15: Comparação das concentrações de carbamazepina na presença e na ausência da fase de regeneração eletroquímica.....	51
Figura 16: Efeito da vazão na liberação de COT (a) e na recuperação das capacidades de adsorção (b).....	52
Figura 17: Efeito da intensidade elétrica na liberação de COT.....	53
Figura 18: Isotermas de adsorção do paracetamol (a) e da carbamazepina (b) em pequenas concentrações.	54
Figura 19: Curvas de ruptura do paracetamol e da carbamazepina ($C_e = 1\mu\text{g L}^{-1}$ correspondente a 6,4 nmol L ⁻¹ para o PARA e 4,2 nmol L ⁻¹ para a CBZ). Etapa de dessorção realizada na ausência de um eletrólito suporte.	56
Figura 20: Efeito de diferentes parâmetros na eficiência de dessorção dos solutos na etapa de regeneração.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Modelos de isothermas usuais.....	24
Tabela 2: Propriedades físico-químicas das moléculas estudadas.	34
Tabela 3: Características do TCA utilizado.	35
Tabela 4: Redução das capacidades de adsorção para o PARA e CBZ.	43

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	17
3. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO	18
3.1 MICROPOLUENTES	18
3.1.1 Produtos farmacêuticos e hormônios.....	19
3.1.2 Efeitos dos fármacos e hormônios sobre o homem e o meio ambiente	20
3.1.3 Tipos de tratamento de efluentes utilizados	21
3.2 ADSORÇÃO.....	22
3.2.1 Carvão Ativado (CA)	23
3.2.2 Tecido de carvão ativado (TCA)	25
3.3 REGENERAÇÃO	28
3.3.1 Regeneração Térmica	29
3.3.2 Regeneração Química.....	29
3.3.2 Regeneração Eletroquímica.....	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE ESTUDO	33
4.1.1 Adsorvatos.....	33
4.1.2 Adsorvente.....	35
4.1.3 CINÉTICAS E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	35
4.2 REGENERAÇÃO ELETROQUÍMICA	36
4.2.1 Escala Laboratorial.....	37
4.2.2 Escala piloto	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 ESTUDO PRELIMINAR (ACIDO CLOFIBRICO).....	42

5.2 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO EM ESCALA LABORATORIAL	43
5.2.1 Isotermas de adsorção para o paracetamol e a carbamazepina	44
5.2.2. Ciclos de dessorção	47
5.3 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO EM ESCALA PILOTO	54
5.3.1 Isotermas de adsorção para o paracetamol e carbamazepina em baixa concentração (nmol L^{-1})	54
5.3.2 Tentativa de adsorção reversível em escala piloto.....	55
6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	59
7. REFERÊNCIAS.....	61

1. INTRODUÇÃO

Devido ao significativo aumento da presença de micropoluentes de origem antrópica no meio ambiente, reportado por diversos autores ao longo das últimas décadas, tornou-se necessária a adoção de medidas que proporcionem uma minimização dos impactos gerados por esses compostos. De forma a viabilizar essa minimização, dois caminhos são possíveis: a redução da poluição na fonte, exigindo mudanças nos modos de produção e consumo; e as formas de remediação, que visam à eliminação de substâncias poluentes, uma vez que as mesmas já se encontram no meio.

Os micropoluentes, dentre eles os produtos farmacêuticos, mesmo que geralmente presentes nos corpos hídricos em baixas concentrações (ng L^{-1} - $\mu\text{g L}^{-1}$), podem representar riscos à saúde humana e ao meio ambiente. As Estações de Tratamento de Efluentes convencionais recebem uma considerável contribuição desses poluentes, para os quais as tecnologias de tratamento empregadas não foram especialmente concebidas. Portanto, faz-se necessária a utilização de métodos de tratamento mais eficazes, de forma a complementar a eliminação desse tipo de substâncias.

O carvão ativado (CA) aparece como uma boa alternativa nesse contexto. Esse material permite a eliminação de uma vasta gama de micropoluentes, aliado a um preço competitivo em relação a outras técnicas de tratamento, como a ozonização ou filtração por membranas, e à sua facilidade de implantação. Por sua vez, os tecidos de carvão ativado (TCA) apresentam, no âmbito do tratamento de águas, características interessantes em comparação às formas tradicionalmente utilizadas (em grão e em pó). A utilização do TCA se encontra ainda majoritariamente em escala laboratorial, porém diversos autores como Brasquet e Le Cloirec, 1997 apresentam resultados que comprovam sua eficácia para utilização em escala industrial. O TCA possui como característica uma rápida cinética de adsorção intraparticular e uma distribuição homogênea dos poros. De um ponto de vista industrial, os tecidos apresentam uma baixa resistência hidráulica à passagem de fluidos e uma boa flexibilidade do material, o que facilita sua implantação e operação. Finalmente, possuem alta resistência térmica e possuem como grande vantagem de aplicação, a possibilidade de utilização de técnicas alternativas de regeneração *in situ*.

A regeneração do CA se faz necessária ao ponto em que a saturação do material é tal, que a performance de eliminação dos poluentes diminui, impedindo a continuidade das atividades de

tratamento. A regeneração convencional é realizada por vias térmicas, processo oneroso em razão da elevada demanda energética e de sua realização *ex situ*. Portanto, esta pesquisa consiste no desenvolvimento de uma técnica de regeneração eficaz, compatível com a utilização de tecidos de carvão ativado.

Essa pesquisa fez parte do projeto de estudos de Processos de Adsorção Reversível de Micropoluentes nas Águas (PARMA) financiado pela Associação Nacional de Pesquisa da França (ANR), e propôs o desenvolvimento de um processo de adsorção reversível de micropoluentes em tecidos de carvão ativado. Dessa forma, as isotermas e cinéticas de adsorção foram determinadas. O processo de dessorção dos tecidos foi estudado de maneira a obter os dados fundamentais para a concepção de uma unidade de tratamento.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a possibilidade de aplicação de uma técnica de regeneração alternativa compatível com a utilização de tecidos de carvão ativado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Verificar a capacidade de adsorção dos tecidos de carvão ativado por meio de modelos matemáticos como as isotermas e cinéticas de adsorção;
- Identificar dentro da série de dados encontrada, aqueles mais adequados a serem utilizados na calibração dos modelos;
- Identificar quais as condições e parâmetros ótimos inerentes ao processo de regeneração do carvão.

3. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO

O estudo bibliográfico apresentado a seguir está estruturado da seguinte forma:

Primeiramente é apresentada uma visão geral sobre os micropoluentes encontrados no ambiente, com destaque aos produtos farmacêuticos e hormônios. Foram exploradas suas origens, efeitos ao meio biótico e à saúde humana, bem como as formas de tratamento que podem ser empregadas nas estações de tratamento de forma a eliminá-los; apresenta-se em sequência uma contextualização quanto ao processo de adsorção, forma de tratamento escolhida para o estudo. É igualmente apresentado o material pelo qual a adsorção é realizada, o carvão ativado, suas características e propriedades, assim como o tecido de carvão ativado, forma alternativa desse material em que está focada a pesquisa.

Finalmente são apresentadas as formas de regeneração comumente aplicadas ao carvão ativado (térmica e química), de forma a devolver suas capacidades adsorptivas após a saturação. Da mesma maneira, é apresentada a regeneração eletroquímica, forma alternativa de regeneração, a qual é o alvo de estudo do presente trabalho.

3.1 MICROPOLUENTES

Os micropoluentes são compostos por uma grande variedade de substâncias geralmente presentes nas águas no estado de traços, desde alguns ng L^{-1} até diversos $\mu\text{g L}^{-1}$. Eles podem ser de origem antrópica ou natural, incluindo produtos farmacêuticos, cosméticos, hormônios, esteroides, químicos industriais e pesticidas (LUO *et al.*, 2014).

Existem diversas fontes de micropoluentes no ambiente. Essas fontes podem ser divididas em duas grandes categorias; as fontes pontuais e as fontes não pontuais (ou difusas). As fontes pontuais são aquelas que possuem pontos de entrada fixos, Estações de Tratamento de Efluentes (ETE), por exemplo. As fontes não pontuais, por sua vez, são aquelas que não possuem pontos de entrada fixa, por exemplo, as águas de escoamento ou os dispositivos de saneamento não coletivos (ASSOUMANI, 2009).

Dentre os micropoluentes emergentes, a presença de produtos farmacêuticos e de perturbadores endócrinos nas águas é amplamente estudada em razão da larga utilização desses produtos pela população.

3.1.1 Produtos farmacêuticos e hormônios

Segundo Vulliet e Cren-Olivé (2011), foi estabelecido que todos os compartimentos ambientais são afetados por produtos farmacêuticos e que seu caráter de pseudo-persistência está vinculado à entrada em contínuo desses produtos no meio ambiente. Outro fato a ser levado em consideração é que esses produtos podem exercer sua atividade no homem e no meio ambiente mesmo em concentrações na faixa de ng L^{-1} .

De acordo com a Agência Nacional de Segurança de Medicamentos e de Produtos da Saúde da França (ANSM, 2013), em termos quantitativos, o consumo de produtos farmacêuticos nesse país durante o ano de 2012 aumentou em pouco mais de 3,1 milhões de caixas, sendo em média 48 embalagens de medicamentos por habitante por ano, o que faz da França o maior mercado de medicamentos da Europa. Ainda de acordo com a ANSM, foi possível encontrar a lista anual de produtos farmacêuticos mais vendidos na França, o que reflete na natureza da poluição encontrada nas águas residuárias, e serve de guia aos estudos nessa área.

Entretanto segundo Kolpin *et al.* (2002), os compostos mais consumidos não são necessariamente os encontrados em maior concentração nas águas superficiais. Além disso, uma concentração mais elevada não significa automaticamente um risco elevado ao homem e ao meio ambiente.

Após sua administração, os produtos farmacêuticos podem ser excretados principalmente pela urina, tanto sob forma imutável, quanto sob a forma de metabólitos (JELIC *et al.*, 2010), alguns dos quais podem apresentar atividade farmacológica. Essas substâncias chegam ETE e são encontradas no efluente final das mesmas, o qual é lançado ao ambiente. Isso ocorre pois essas substâncias não possuem tendência de adsorção no processo de lodos ativados, devido ao seu caráter polar. Além disso, o tempo requerido para a degradação completa de medicamentos pela atividade microbiológica é superior ao tempo de detenção hidráulico utilizado nas estações.

Diversos autores realizaram estudos sobre a presença de produtos farmacêuticos nas águas superficiais e subterrâneas.

Ao analisar a ocorrência de 95 micropoluentes orgânicos, como produtos farmacêuticos e hormônios, em águas de superfície Kolpin *et al.*, (2002) constataram que 80 % das 139 fontes analisadas apresentavam a ocorrência de ao menos uma das substâncias investigadas, sendo as mesmas provenientes de fontes industriais, residenciais e agrícolas.

Ao analisar a presença de 52 substâncias em diferentes fontes de água de superfície e subterrâneas Vulliet e Cren-Olivé (2011), constataram que todas as fontes encontravam-se contaminadas por produtos farmacêuticos ou esteroides. Dentre os produtos farmacêuticos, três foram identificados em mais de 80 % das amostras. Tratavam-se dos analgésicos (paracetamol e o ácido salicílico, metabólito principal da aspirina) e antiepiléticos (carbamazepina). Doze outras substâncias foram amplamente encontradas nas fontes analisadas, contaminando entre 33 e 80 % das amostras. Essas são igualmente substâncias correspondentes à família de medicamentos consumidos com maior frequência na França e demais países desenvolvidos: analgésicos, medicamentos psicotrópicos, antibióticos, betabloqueadores e antihiperlipidêmicos. Os mesmos autores evidenciam que dentre os compostos estudados, 25 apresentam-se ao menos uma vez nas fontes analisadas.

Diversos países utilizam a água subterrânea como fonte de água potável. Na França, 67 % das águas de abastecimento são provenientes das águas subterrâneas e 33 % de águas superficiais (VULLIET *et al.*, 2011).

Em outro estudo sobre a presença de micropoluentes, em sua maioria fármacos, em águas subterrâneas dos Estados Unidos da América, Barnes *et al.* (2008) apresentaram que mais da metade das substâncias analisadas (35 de 65 compostos) foram detectadas ao menos uma vez durante o estudo, sendo que foi constatada a presença de micropoluentes em 81 % das fontes subterrâneas analisadas.

3.1.2 Efeitos dos fármacos e hormônios sobre o homem e o meio ambiente

A correlação entre a exposição a perturbadores endócrinos e a saúde humana e da fauna, incluindo efeitos a longo termo desconhecidos, é uma questão extremamente complexa e controversa, o que a torna de difícil resolução (KOLPIN *et al.*, 2002; COOPER *et al.*, 2008). Além da possibilidade desses compostos exercerem sua atividade mesmo em baixas concentrações, também devem ser considerados seus efeitos em mistura, e não somente seus efeitos individuais.

Kolpin *et al.*, (2002), atestaram que apesar de os micropoluentes serem geralmente detectados individualmente em níveis moderados, as concentrações totais desses compostos em mistura nas águas de superfície frequentemente ultrapassam a concentração de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Testes de toxicidade utilizando combinações de produtos farmacêuticos em baixas concentrações mostraram efeitos superiores àqueles medidos

individualmente. Os impactos foram observados em concentrações onde os compostos simples não apresentam nenhum ou somente leves efeitos (COOPER *et al.*, 2008).

Outra questão a considerar-se é que os efeitos dessas combinações de produtos farmacêuticos sobre a saúde humana são geralmente desconhecidos. As interações entre os produtos químicos como, por exemplo, os perturbadores endócrinos e outros medicamentos ou mesmo substâncias ilícitas utilizadas pelos indivíduos podem existir, e assim modificar os efeitos sobre a saúde (JONES *et al.*, 2005). É igualmente necessário levar em consideração o aumento do risco para as populações sensíveis, como crianças, gestantes, fetos e pessoas alérgicas (AURIOL *et al.*, 2006).

Mesmo se uma grande variedade de substâncias for detectada, os produtos farmacêuticos são consideravelmente diluídos quando lançados ao meio ambiente. Isso indica que os riscos ambientais gerados por esses compostos são atenuados (CUNNINGHAM *et al.*, 2009; JELIC *et al.*, 2010). Entretanto, medidas visando a conservação dos mananciais e a reutilização das águas são utilizadas em zonas de alta densidade populacional em pleno crescimento, cujos recursos hídricos são limitados. Essas medidas incluem a utilização de águas residuárias após seu tratamento de forma a aumentar o fornecimento de água bruta, diminuindo assim a diluição dos micropoluentes. Suas concentrações mais elevadas ocasionam, portanto riscos mais importantes para a saúde humana, no âmbito de uma exposição crônica (STACKELBERG *et al.*, 2004).

A presença de antibióticos no meio ambiente é igualmente preocupante de forma que ela pode conduzir ao desenvolvimento de agentes patógenos resistentes (JONES *et al.*, 2005). As baixas concentrações crônicas presentes no meio ambiente poderiam provocar uma resistência, sendo que existem provas indiretas de que a exposição à micropoluentes de origem antrópica conduz à resistência de certas bactérias no meio ambiente conforme descrito por Chee-Sanford *et al.*, 2001.

3.1.3 Tipos de tratamento de efluentes utilizados

As estações de tratamento modernas eliminam com eficácia o carbono, o fósforo e o nitrogênio, e podem igualmente controlar a poluição microbiológica. Contudo, essas instalações recebem igualmente um grande número de traços de diferentes compostos orgânicos poluentes, dentre eles os produtos farmacêuticos, para os quais as

tecnologias de tratamento convencionais não foram especialmente concebidas (SUÁREZ *et al.*, 2008). Para a produção de água potável, essa problemática se torna ainda mais pertinente, uma vez que o risco de contaminação implica diretamente no consumo humano.

Devido a tais limitações dos processos convencionais, técnicas de tratamento terciário foram desenvolvidas de forma a aumentar a eficiência das estações na eliminação desse tipo de poluente, como a utilização de unidades de membranas, fotocatalise, ozonização e adsorção. Os dois últimos foram considerados como economicamente viáveis para o tratamento terciário de águas residuárias por Joss *et al.* (2008).

Todavia, um grande inconveniente do processo de ozonização é a formação de subprodutos de reação desconhecidos devido à oxidação parcial dos compostos presentes na água (VON GUNTEN, 2003). A adsorção em carvão ativado permite a eliminação de um amplo espectro de micropoluentes orgânicos. Esse processo pode ser aplicado a baixas concentrações e é adaptável tanto para processos em contínuo ou batelada. Outras vantagens são a facilidade de utilização, possibilidade de regeneração do material e a ausência da formação de subprodutos desconhecidos. Entretanto observa-se como um fator limitante a essa técnica, a saturação do material filtrante, o que requer uma regeneração do mesmo para a continuidade do tratamento.

3.2 ADSORÇÃO

O processo de adsorção se refere a um mecanismo físico-químico amplamente utilizado no tratamento de água e do ar no qual os poluentes são submetidos ao contato com um meio poroso de grande superfície específica no qual permanecem retidos. Segundo Nam *et al.*, (2014) se trata do processo no qual um determinado contaminante adere à superfície de um adsorvente, como o carvão ativado, devido a interações hidrofóbicas e eletrostáticas adsorvente-adsorvato. Apresenta diversas vantagens como a aplicabilidade a baixíssimas concentrações, sendo dessa forma apropriado tanto em sistemas contínuos ou em batelada, fácil operação e baixo capital de investimento (DELGADO *et al.*, 2012).

Quatro fases principais de transferência de massa estão associadas com a adsorção do soluto pelo adsorvente poroso como de acordo com Berrios *et al.*, 2012.

1. A difusão em direção ao adsorvente: o adsorvato migra através da solução em direção à superfície exterior das partículas adsorventes.

Um tanque de mistura reduz o gradiente de concentração no reator e proporciona uma solução homogênea em contato com o sólido.

2. Transferência de massa: difusão molecular ocorre na camada limite.

3. A difusão no interior do adsorvente: o soluto é deslocado da superfície da partícula para dentro do poro, pelo efeito do gradiente de concentração.

4. Adsorção: finalmente o adsorvato é adsorvido no interior da partícula do adsorvente. A coesão é assegurada, seja através de uma ligação covalente, pelo estabelecimento de uma ligação de baixa energia ou por forças eletrostáticas. O soluto interage rapidamente com a superfície sólida, produzindo uma reação exotérmica.

Haghseresht *et al.*, (2002) apresentam que a eficiência de adsorção depende de vários fatores, principalmente a natureza física do adsorvente e a sua estrutura de poros, a natureza do adsorvato, o peso molecular, tamanho e o estado da solução (pH, força iônica, etc).

Da mesma forma temos o processo inverso à adsorção, a dessorção, que consiste na retirada dos poluentes retidos no adsorvente, regenerando o mesmo de forma a manter a eficiência adsorptiva e prosseguir com o processo de tratamento.

3.2.1 Carvão Ativado (CA)

O termo carvão ativado é comumente utilizado para descrever os materiais a base de carbono dotados de uma porosidade interna. Os CA são produzidos a partir de uma variedade de materiais ricos em carbono como a madeira, hulha, lignito, casca de coco, dentre outros (MARGOT *et al.*, 2011).

Uma superfície específica elevada, grande porosidade, estrutura interna de poros bem desenvolvida constituída de micro, meso e macroporos assim como uma grande gama de grupos funcionais presentes na superfície do CA asseguram sua eficácia na eliminação de uma variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos dissolvidos em meios aquosos ou gasosos (DELGADO *et al.*, 2012).

Na estrutura carbonácea, os principais grupos funcionais, que em geral são considerados como responsáveis pela adsorção compreendem entre outros as carboxilas, fenóis, lactonas e quinonas. A natureza e a concentração desses grupos funcionais de superfície podem ser modificadas por meio de tratamentos térmicos ou químicos apropriados para melhorar a eficiência do CA na eliminação de poluentes específicos (BHATNAGAR *et al.*, 2013).

Essa transferência da molécula da fase líquida à fase adsorvida no CA pode ser descrita por diversos modelos cinéticos. Rosen (1952) propõe um modelo de difusão de superfície homogênea (HSDM) para simular a cinética de adsorção em carvão ativado de compostos orgânicos em água ultrapura ou em água natural. O modelo HSDM é baseado nas seguintes hipóteses: (i) a transferência extra granular através do filme que cerca a partícula é caracterizada por um coeficiente k_f ; (ii) a difusão superficial (D_s) é suposta como independente da carga do adsorvente e garante a transferência intra granular; (iii) o equilíbrio entre a quantidade adsorvida e a concentração na solução é obtida localmente na interface sólido/líquido com continuidade de fluxo entre a difusão interna e externa; (iv) a partícula de adsorvente é considerada homogênea e esférica.

Após tal transferência de massa, é alcançado o equilíbrio entre a quantidade adsorvida e a concentração residual de poluente na fase líquida. Esse equilíbrio é função da temperatura e da pressão. Portanto, para o desenvolvimento de um sistema de adsorção, a adoção de um modelo matemático para descrever os dados de equilíbrio torna-se necessária. Esses dados são geralmente apresentados sob a forma de isotermas de adsorção, que representam a quantidade de um determinado composto adsorvido em função da concentração restante do mesmo na solução no equilíbrio (GILES, 1974).

Diversos modelos são apresentados na literatura para descrever o equilíbrio no processo de adsorção. Na Tabela 1 apresenta-se alguns dos modelos mais utilizados para a determinação das isotermas de adsorção.

Tabela 1: Modelos de isotermas usuais

Modelo	Equação	Exemplo de aplicação	Referências
Langmuir	$q_e = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e}$	Micropoluentes orgânicos (águas residuárias)	(Langmuir, 1918; Liu <i>et al.</i> , 2010)
Freundlich	$q_e = K \cdot C_e^{1/n}$	Efluentes de indústria têxtil	(Allen, Mckay, & Porter, 2004)
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{bq_m C_e^{1/n}}{1 + bC_e^{1/n}}$	Micropoluentes orgânicos (potabilização de águas)	(Assoumani, 2009)

Notas: q_e (mg g^{-1}): capacidade de adsorção em equilíbrio; q_m (mg g^{-1}): capacidade máxima de adsorção; b (L mg^{-1}): a relação entre a taxa de adsorção e dessorção constantes; C_e (mg L^{-1}): concentração em equilíbrio; K ($(\text{mmol g}^{-1}) (\text{L mmol}^{-1})^{1/n}$) e n são os parâmetros relacionados respectivamente com a capacidade de adsorção e a heterogeneidade da superfície. Eles dependem do binário soluto/adsorvente e da temperatura.

De forma a escolher um modelo de isotermas que descreva os dados obtidos experimentalmente com uma boa precisão, torna-se necessária a aplicação de métodos de regressão linear ou não-linear, para encontrar uma relação de parâmetros ótimos para cada modelo. Frequentemente, o método utilizado para determinar os parâmetros das isotermas é a utilização de uma regressão linear com variáveis transformadas. A qualidade do ajuste de dados experimentais para a equação da isoterma é avaliada pelo valor do coeficiente de correlação de regressão. Em outras palavras, a isoterma que fornece o R^2 mais próximo da unidade é aquela que apresenta o melhor ajuste (ALLEN *et al.*, 2004).

Os parâmetros das isotermas dependem fortemente da natureza dos CA. Conseqüentemente, deve ser adotada cautela na utilização desses valores na concepção de sistemas de adsorção (SRIVASTAVA *et al.*, 2006).

3.2.2 Tecido de carvão ativado (TCA)

Os tecidos de carvão ativado são adsorventes de aspecto semelhante a um têxtil clássico, compostos de fios tecidos ou tricotados. Trata-se de uma forma relativamente moderna de materiais porosos carbonáceos que possuem como vantagens em relações às formas tradicionais (em grão e em pó) uma área específica relativamente maior e maior capacidade de adsorção (ZHAO *et al.*, 2015).

Segundo Daley *et al.*, 1996, as fibras de TCA podem ser descritas como sendo constituídas por diversos tubos alongados que giram entrelaçados ao longo da fibra de carbono, criando seu caráter microporoso.

De acordo com Le Cloirec (2012), a porosidade das fibras de TCA é similar àquela dos CA sob forma de grão ou em pó. A grande diferença se encontra no acesso direto das moléculas à microporosidade.

Efetivamente, no caso dos TCA os microporos encontram-se diretamente abertos sob a superfície externa, enquanto que em outras formas de CA a porosidade diminui a partir da superfície externa em direção ao interior das partículas. Essa propriedade garante uma cinética de adsorção intraparticular rápida em relação aos CA em grão ou em pó. Essa característica torna-se ainda mais importante quanto à concepção das unidades de adsorção, onde a difusão intraparticular é o fator limitante, o que acarreta em uma diminuição considerável das dimensões das unidades de adsorção (SUZUKI, 1994). Outras vantagens ligadas à utilização dos TCA são sua baixa resistência hidráulica à passagem de fluidos, a flexibilidade do material no que diz respeito à implantação e sua elevada resistência térmica.

Pelekani e Snoeyink (1999), constataram por meio de análises elementares dos TCA que as fibras apresentam menos de 5 % de óxidos em sua superfície e que o teor de carbono é superior a 90 %. Esses resultados foram posteriormente confirmados por outros autores. Le Cloirec (2012) relatou que os TCA são constituídos em mais de 99 % por carbono e hidrogênio. A pureza desse tipo de material em termos de elementos químicos é um fator chave para a eficácia no tratamento de águas.

a) Fabricação

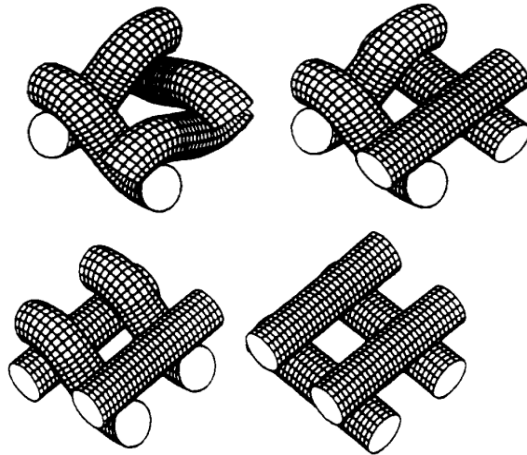
As matérias primas para a produção das fibras de carvão ativado são a poliácrlonitrila, fibras de celulose, fibras de resina fenólica ou fibras de breu. Esses materiais encontram-se sob a forma original de tecidos ou de feltros (BRASQUET e LE CLOIREC, 1997). Tais materiais possuem elevada superfície específica e resistência, o que os torna aptos para fins adsortivos. O material bruto é carbonizado a uma temperatura entre 800 e 1000 °C de forma a suprimir os compostos voláteis e desenvolver uma estrutura grafítica. O sólido carbonizado reage em sequência com o vapor d'água ou do dióxido de carbono entre 800 e 1200 °C, de forma a aumentar sua superfície específica e o volume dos poros. A produção é efetuada em um forno descontínuo ou à alimentação contínua com um rendimento de 25 a 50 % (Le Cloirec, 2012).

b) Características

É possível preparar TCA com diferentes proporções de micro, meso e macroporos. Existem uma variedade de tecidos com propriedades macroscópicas diferentes, como o modo de tecelagem, a espessura, o peso, essencialmente ligadas às características de perda de carga, assim como físico-químicas devido ao modo de fabricação. Variando-se as

condições de fiagem e vazão durante a preparação das fibras, texturas diferentes para as seções perpendiculares ao comprimento das fibras podem ser obtidas (ZHAI *et al.*, 2011). Na Figura 1 apresentam-se diferentes tipos de malhas TCA, dependendo do método de tecelagem.

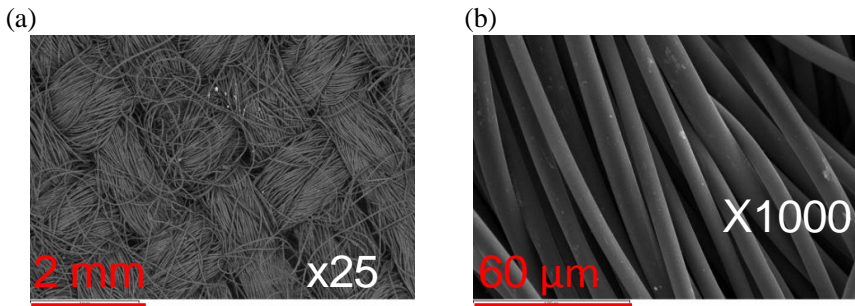
Figura 1: Diferentes tipos de malhas de Backer & Tanenhaus.



Fonte: Gooijer *et al.*, 2003.

Na figura 2 apresentam-se as micrografias do TCA utilizado no projeto. As mesmas foram obtidas por meio de análises preliminares realizadas pela equipe do projeto PARMA previamente à realização do presente estudo. Observa-se um aumento de 25 vezes em (a) e de 1000 vezes em (b) no qual pode-se verificar a tecelagem entre as fibras e as fibras em si, respectivamente.

Figura 2: Micrografia do TCA com aumento de 25 vezes (a) e de 1000 vezes (b).



Fonte: Equipe do projeto PARMA.

3.3 REGENERAÇÃO

A regeneração dos CA é um procedimento importante para os processos de adsorção. A possibilidade de utilização de um CA em ciclos sucessivos de adsorção-regeneração é essencial do ponto de vista econômico (LEDESMA *et al.*, 2014a). O custo total do processo de adsorção é principalmente dependente do consumo de energia durante o processo de regeneração (LI e LI, 2012).

O objetivo do processo de regeneração se encontra na dessorção dos poluentes concentrados no CA sem qualquer modificação das propriedades iniciais do adsorvente. Esse objetivo é raramente alcançado, uma vez que em cada ciclo é observada uma diminuição da capacidade de adsorção. Essa perda de eficiência se produz em razão da existência de interações irreversíveis entre o adsorvente e o adsorvato, da eventual destruição dos poros, de interações químicas entre a superfície do adsorvente e os produtos da regeneração e à perda de massa do material carbonáceo (LEDESMA *et al.*, 2014b). O processo de regeneração atua de diferentes formas em função da ocorrência de adsorção física ou química, uma vez que no caso de adsorção física é necessário apenas o desprendimento dos micropoluentes retidos nos poros, e para a adsorção química a ação de substâncias ou condições que alterem as propriedades de ligação das moléculas são necessárias.

Geralmente, as formas de CA comumente utilizadas para o tratamento da águas são regeneradas *ex situ* de forma térmica ou química, em que podem resultar importantes perdas de massa de carvão e a

formação de poluição secundária. Os TCA apresentam uma vantagem atrelada à possibilidade de dessorção a partir da aplicação de uma corrente elétrica no tecido, otimizando e reduzindo os custos desse processo (DELPEUX-OULDRIANE *et al.* 2013).

3.3.1 Regeneração Térmica

Apesar de sua utilização amplamente difundida, a regeneração térmica demanda uma um gasto energético considerável, uma vez que a temperatura deve ser mantida acima de 800 °C. Ademais, uma quantidade considerável de carbono (5-15 %) é geralmente perdida por oxidação, desgaste e lavagem (ALVAREZ,*et al.*, 2004; WENG e HSU, 2008; ZHANG, 2002). Além disso, a decomposição térmica de compostos oxigenados adsorvidos na superfície do CA pode ocasionar em riscos de inflamação, logo um elevado nível de controle do processo de regeneração torna-se necessário (KHURSHEED *et al.*, 2014).

Segundo Guo e Du (2012), o processo de regeneração térmica compreende: a secagem a uma temperatura de aproximadamente 105 °C, a pirólise sob atmosfera inerte e a gaseificação de compostos orgânicos residuais por um gás oxidante, como o dióxido de carbono.

Ainda segundo os mesmos autores, a etapa de pirólise ocorre quando o carvão usado é exposto a temperaturas superiores a 800 °C em condições inertes. Trata-se da eliminação completa dos compostos voláteis adsorvidos nos poros, da umidade residual e da decomposição térmica de outros compostos menos voláteis. A etapa de oxidação controlada implica na gaseificação do carbono pirolisado em temperaturas geralmente em torno de 800 °C, em presença de uma atmosfera ligeiramente oxidante, geralmente composta de vapor, de CO₂ ou de uma mistura dos dois.

Outro inconveniente dessa técnica é que a eficiência de regeneração e a perda de massa de carvão durante o processo apresentam uma relação antagonista. Portanto, para efetuar-se uma regeneração mais eficaz, haverá inevitavelmente um acréscimo na perda de massa do adsorvente, implicando em um aumento dos custos de sua reutilização (ALVAREZ *et al.*, 2004).

3.3.2 Regeneração Química

A regeneração química dos CA pode ser realizada por duas categorias de substâncias: regenerantes químicos inorgânicos, que possuem propriedades oxidantes; e regenerantes químicos orgânicos, que

permitem a solubilização dos compostos adsorvidos (MARTIN e NG, 1984). A utilização de ácidos ou bases modificando a especiação do soluto e do adsorvente é igualmente possível.

De acordo com Guo *et al.* (2011), pode-se citar como vantagens do processo de regeneração química:

- O processo permite a recuperação de substâncias úteis a partir do líquido de regeneração;
- A regeneração pode ser realizada *in situ*;
- A perda de massa de carvão é inferior àquela obtida por outros processos de regeneração.

Como desvantagens do processo pode-se citar:

- A regeneração não é completa, sendo raramente atingidas taxas de regeneração superiores a 70 % (GUO *et al.*, 2011; MARTIN e NG, 1984). A eficiência de regeneração depende da relação entre o tamanho da molécula, a estrutura e às propriedades do adsorvato em relação às do regenerante. Logo, isso pode representar problemas em casos em que se observa uma mistura de poluentes de diferentes naturezas adsorvidos no carvão (Wang e Balasubramanian, 2009; Zhang, 2002).

3.3.2 Regeneração Eletroquímica

A regeneração por meios eletroquímicos é uma tecnologia que surge como uma alternativa às formas de regeneração normalmente utilizadas e apresenta vantagens em relação aos processos de regeneração tradicionais (DELPEUX-OULDRIANE, 2010).

A regeneração eletroquímica pode ser realizada a temperaturas e pressões ambientes, apresenta baixo consumo energético, tempo de tratamento relativamente curto e pode permitir a recuperação e modificação de poluentes orgânicos em compostos menos nocivos ou mesmo a mineralização completa sem a presença de produtos químicos complementares (SUN *et al.*, 2013). Outras vantagens compreendem o funcionamento sem a adição de produtos químicos e a possibilidade de regeneração *in situ*, sem prejudicar as propriedades estruturais e as características do carvão (WANG e BALASUBRAMANIAN, 2009).

A utilização de eletrodos a base de CA em pó apresenta diversas dificuldades intrínsecas, como sua baixa condutividade elétrica, problemas ligados à resistência, possibilidade de degradação, etc. (FOO e HAMEED, 2009). Diferentemente do CA em pó, os TCA não apresentam a necessidade de uma moldagem por compactação com o

auxílio de um aglutinante orgânico e apresentam uma excelente resistência mecânica.

A eficiência do processo de regeneração eletroquímica pode atingir 80-95 %, em função de métodos de regeneração específicos e das condições de operação (ZHANG, 2002). Trata-se de uma grande vantagem em relação a métodos como a regeneração química que atinge normalmente 70 % de eficiência. Entretanto, por tratar-se de uma tecnologia relativamente nova, ainda resta muito trabalho para sua otimização e aplicação em escala industrial.

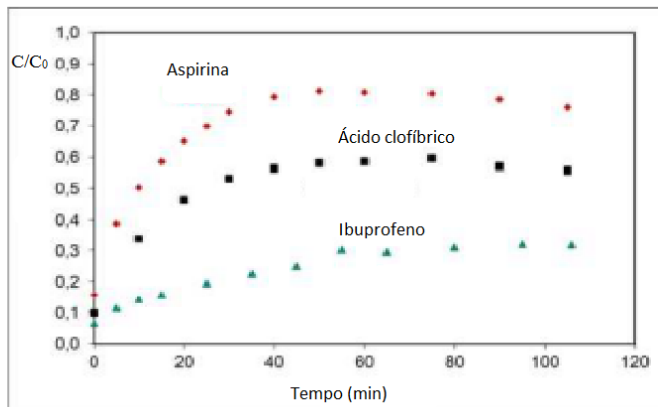
You *et al.*, (2013) utilizaram-se de eletrólise para regenerar CA saturados em EDTA, que foi degradado em glicina. O estudo encontrou como parâmetros ótimos: corrente elétrica entre -100 e -300 mA, condutividade elétrica de $1,39 \text{ mS cm}^{-1}$, tempo de eletrólise de 60 min e valor de pH entre 6,0 e 8,0. Foi explicitado que o CA, regenerado por método eletroquímico, pôde ser utilizado por mais de 20 vezes durante as experiências de eletrólise.

Zhang (2002) estudou diversos tipos e concentrações de eletrólitos, tempos de regeneração e intensidade da corrente de regeneração. O autor apresentou que a eficiência na regeneração de um CA poluído por baixas concentrações de fenol aumenta à medida que a concentração do eletrólito é aumentada. Além disso, observou-se que a eficiência de regeneração aumenta proporcionalmente à intensidade da corrente e ao tempo de regeneração, atingindo-se uma estagnação após 5 h de regeneração sob uma corrente de 50 mA.

Segundo Delpoux-Ouldriane *et al.* (2013), ao aplicar uma polarização catódica em um TCA, um aumento do pH, devido à redução da água, favorece a dissociação de grupos funcionais na superfície do carvão e conseqüentemente o fortalecimento das repulsões eletrostáticas. Os mesmos autores supõem que a dessorção se faz a partir de repulsões eletrostáticas que se produzem entre a superfície do carbono carregado negativamente e as moléculas orgânicas dissociadas, sendo fortalecida ainda pela presença de grupos de carbono dissociados e pelo campo elétrico.

Na Figura 3 apresentam-se exemplos de cinéticas de dessorção de TCA para a aspirina, o ácido clofibríco e o ibuprofeno, mostrando níveis de regeneração elevados (até 85 %), podendo ser obtidos rapidamente para certos poluentes.

Figura 3: Cinéticas de dessorção para a aspirina, o ácido clofibrico e o ibuprofeno.



Fonte: Delpeux-Ouldriane *et al.*, 2013.

Entretanto, conforme descrito por Weng e Hsu (2008), a eficiência de regeneração é mais elevada em condições que consomem mais energia, como em correntes mais elevadas. Logo, torna-se necessário verificar a relação custo-benefício dos parâmetros ótimos utilizados nesse processo.

Os autores apresentados mostram claramente que a regeneração eletroquímica é uma tecnologia promissora para a regeneração de TCA. Porém, os estudos são realizados em condições muito diferentes daquelas encontradas em processos de tratamento de águas. Dessa forma, a pesquisa sobre a dessorção de baixas concentrações (na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$) e em sistemas dinâmicos (colunas/filtros de adsorção) é algo incipiente, que carece ainda de estudos para sua aplicação em sistemas em escala industrial.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada nas dependências da École National Supérieur de Chimie de Rennes (ENSCR) na cidade de Rennes, na França, e tratou-se de um estudo sobre o desenvolvimento de um processo de adsorção reversível de micropoluentes em tecidos de carvão ativado. A pesquisa fez parte do projeto de estudos em Processos de Adsorção Reversível de Micropoluentes nas Águas (PARMA), financiado pela Associação Nacional de Pesquisa da França (ANR). A pesquisa se inseriu em meio a um projeto de doutorado em andamento sob a responsabilidade da doutoranda Hélène Fallou e dos professores Niclas Cimetière e Sylvain Giraudet. Para tal, as análises foram divididas em três etapas distintas:

1. Primeiramente foram realizadas análises para a determinação das cinéticas e isothermas de adsorção referentes ao TCA utilizado;
2. Utilizou-se de um mini piloto em escala laboratorial no qual foram analisados a transferência de massa em condições dinâmicas e o processo de dessorção dos poluentes retidos no TCA;
3. Foram igualmente realizados estudos em um piloto de forma a aproximar as condições do estudo daquelas encontradas em escala industrial.

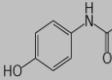
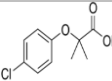
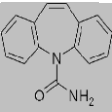
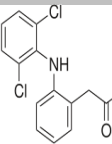
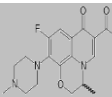
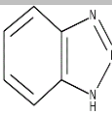
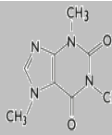
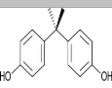
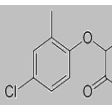
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE ESTUDO

Nessa pesquisa foram analisadas as capacidades de adsorção e dessorção de um tipo de TCA para diversos adsorvatos, tratando-se os mesmos de moléculas passíveis de serem encontradas no meio ambiente, a partir de lançamentos de origem antrópica.

4.1.1 Adsorvatos

Foram estudados os processos de adsorção em TCA para nove moléculas diferentes, com destaque para o paracetamol e a carbamazepina. Na Tabela 2 apresenta-se um resumo das principais propriedades físico-químicas dessas moléculas.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas das moléculas estudadas.

Molécula	Fórmula química	Fórmula molecular	Massa molar (g.mol ⁻¹)	Solubilidade na água (25°C) (mg.L ⁻¹)	Log Kow	pK _a
Paracetamol	C ₈ H ₉ NO ₂		151,16	14,9.10 ³ (20 °C)	0,46	9,5
Ácido clofbrico	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃		214,65	583	2,57	3,0
Carbamazepina	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O		236,27	18	2,45	14
Diclofenac	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂		296,15	2,37	4,51	4,15
Ofloxacina	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₄		361,37	28,3.10 ³	0,39	6,05
Benzotriazol	C ₆ H ₅ N ₃		119,12	19,8.10 ³	1,44	8,37
Caféina	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂		194,19	21,7.10 ³	-0,07	14
Bisfenol A	C ₁₅ H ₁₆ O ₂		228,29	300	3,4	9,59- 11,3
Mecoprop	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃		214,65	734	3,13	3,86

Notas: K_{ow} - coeficiente de partição octanol-água (hidrofobicidade); pK_a - logaritmo negativo da constante de ionização (K_a) de um ácido.

O paracetamol e a carbamazepina foram estudados separadamente em ambas as etapas do projeto, em escala piloto e laboratorial, sendo as demais moléculas analisadas somente em mistura, já em escala piloto.

4.1.2 Adsorvente

Quanto às manipulações realizadas, o tecido de carvão ativado utilizado foi o TIS-KI-P-1200, produzido pela sociedade Dacarb localizada em Asnières-sur Seine, França. Antes de sua utilização, os tecidos foram lavados com água ultrapura e secados em estufa a 105 °C. Na Tabela 3 apresenta-se um resumo das principais características do TCA utilizado, conforme análises realizadas pela equipe do projeto previamente ao presente estudo.

Tabela 3: Características do TCA utilizado.

TCA	TIS-KI-P-1200
Precursor	Resina fenólica
Peso ($g\ m^{-2}$)	120 ± 15
Superfície específica experimental (m^2g^{-1})	1615
Volume poroso total (cm^3g^{-1})	1,02
Volume microporoso (cm^3g^{-1})	0,93
Tamanho médio do microporo (nm)	< 0,484

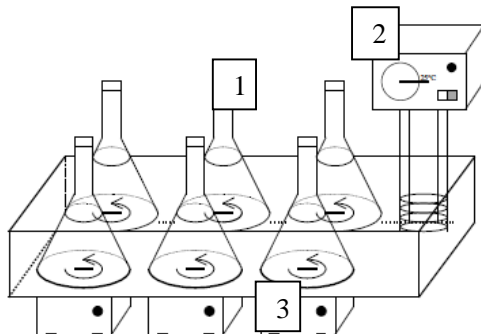
4.1.3 CINÉTICAS E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para a realização do estudo cinético e de equilíbrio das reações de adsorção, os TCA foram introduzidos em reatores de borosilicato, fechados com tampa e volume máximo de 2 L.

Conforme apresentado na Figura 4, os reatores foram alocados em bacias com água mantidas em temperatura constante de 25 °C com auxílio de um sistema de aquecimento. O pH de cada solução foi ajustado para $pH = 7 \pm 0,2$ por meio da utilização de uma solução tampão. A massa de

TCA utilizada em cada reator foi de 20 mg. Os reatores permaneceram sob agitação constante por meio de agitadores orbitais.

Figura 4: Aparato experimental para a realização das cinéticas e isotermas de adsorção.



Notas : (1) reatores ; (2) sistema de aquecimento ; (3) agitadores orbitais.

Amostras foram coletadas previamente à adição do TCA assim como durante e após o experimento para a determinação das cinéticas e isotermas. As amostras foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), do inglês HPLC (High Performance Liquid Chromatography) em um aparelho Waters Acquity H-Class munido de um detector Waters PDA 2996 (detecção UV). As amostras foram filtradas em filtros de 0,2 μm CHROMAFIL Xtra e em seguida analisadas em uma coluna Waters Symmetry (C18, 3,5 μm , 2,1x10 mm).

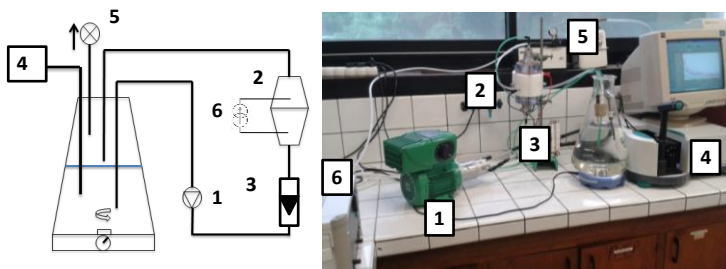
4.2 REGENERAÇÃO ELETROQUÍMICA

Para o estudo da regeneração, os experimentos foram divididos em duas etapas. Primeiramente realizou-se um estudo em escala laboratorial em um minipiloto em circuito fechado com duas moléculas separadamente, paracetamol e carbamazepina, em concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$. Após, aplicou-se a regeneração eletroquímica em um piloto em circuito aberto, no qual foram utilizadas concentrações mais baixas, na faixa de ng L^{-1} dos diversos compostos citados na Tabela 2, em mistura, de forma a aproximar as condições experimentais daquelas encontradas na realidade industrial.

4.2.1 Escala Laboratorial

Com o intuito de estudar o processo de regeneração do TCA, uma unidade piloto em escala laboratorial foi desenvolvida conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5: Apresentação do piloto de adsorção em escala laboratorial em circuito fechado



O sistema era constituído de uma bomba (1) Leroy-Somer Varmeca tipo VMA31M-037, permitindo a recirculação em circuito fechado da solução através de uma célula de adsorção (2). A vazão era controlada por meio de um medidor de vazão (3). A verificação da concentração da solução no reator foi realizada por meio de um espectrofotômetro UV-visível (4) Varian Cary 50 probe. Finalmente uma bomba à vácuo (5) permitia a eliminação do hidrogênio e do oxigênio produzidos durante a etapa de dessorção. A corrente era fornecida por um potenciostato/galvanostato (6) Sorensen by Amtek XG 60-14.

Para esse estudo foram utilizadas soluções de paracetamol e carbamazepina, por se tratarem de duas moléculas cujos coeficientes de protonação são suscetíveis a serem modificados pelo aumento do pH no interior dos poros do TCA, consecutivo à hidrólise da água. A concentração inicial de micropoluentes escolhida para a solução em água ultrapura foi de 0,05 mM. Em um primeiro momento, o tecido foi saturado em poluente, sendo a dessorção realizada em sequência a partir da aplicação de uma corrente elétrica de 100 mA por um período de 6 h.

Para a etapa de dessorção, devido à utilização de uma solução em água ultrapura, que não apresenta condutividade elétrica, sulfato de sódio (Na_2SO_4) foi adicionado na concentração de 10mM de forma a reduzir a resistência ôhmica.

Finalmente, após a etapa de dessorção, uma etapa de readsorção na mesma camada de TCA foi realizada de forma a verificar a eficiência da

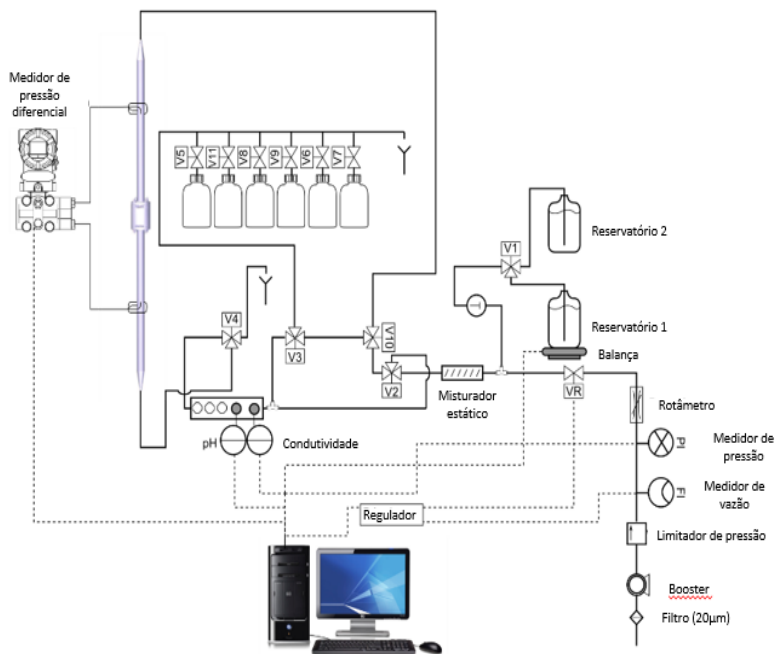
etapa de desorção. Além da verificação em tempo real, uma amostra da solução era coletada após cada fase da experiência e analisada por CLAE, no sistema já mencionado no item precedente. O carbono orgânico total (COT) foi também verificado por um analisador Shimadzu TOC-V CPH. Para as análises cromatográficas e de COT, as amostras foram filtradas em filtros de 0,45 µm CHROMAFIL Xtra®.

De forma a avaliar o potencial de regeneração do TCA TIS KIP-1200 o seguinte protocolo foi seguido:

- Fase de adsorção (I) : Realizada em condições dinâmicas com uma vazão máxima de 24 L h⁻¹ de maneira a aumentar o coeficiente de transferência de massa externa (k_f) e reduzir o tempo necessário para atingir-se o equilíbrio. Essa fase é realizada até a obtenção de uma estabilização na concentração observada em tempo real através da absorbância UV (243 nm para o paracetamol e 285 nm para a carbamazepina). A concentração residual é confirmada por análises de HPLC.
- Fase de dessorção (II): Após a adição de 10 mM de Na₂SO₄ uma polarização catódica é aplicada na célula de adsorção. Quatro vazões (5, 10, 15 e 24 L h⁻¹), e três correntes diferentes (-50, -100 e -200 mA) foram testadas para as duas moléculas. A duração da etapa de dessorção foi fixada arbitrariamente em 6 h, através da qual a absorbância UV era acompanhada continuamente.
- Após a etapa de regeneração uma nova experiência de adsorção era realizada (III). A solução era inteiramente renovada e a metodologia era idêntica àquela aplicada na etapa (I).

4.2.2 Escala piloto

Paralelamente aos ensaios realizados no piloto em circuito fechado, experiências de adsorção foram igualmente conduzidas em um piloto com funcionamento em circuito aberto (Figura 6). O protocolo experimental seguido nessa parte do estudo era similar àquele realizado para o minipiloto à recirculação. O piloto era alimentado de forma contínua por água proveniente da rede de água potável pré-tratada (filtro de membrana 1 µm + filtração com carvão ativado em grão) de maneira a limitar fenômenos de competição. De forma a minimizar o número de experiências, a adsorção de 9 moléculas presentes no projeto ANR foi realizada simultaneamente. Considerando-se as baixas concentrações utilizadas ($C_e = 1 \mu\text{g L}^{-1}$ para cada composto), os fenômenos de competição inter-soluto são considerados desprezíveis.

Figura 6: Representação do piloto de adsorção.

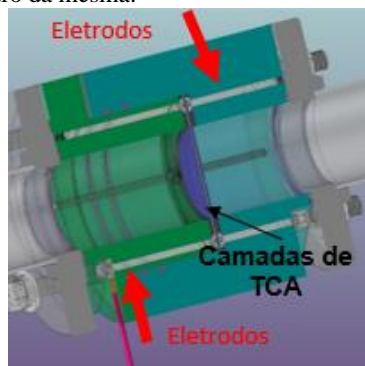
No que se refere à etapa de adsorção, o piloto era alimentado pela rede de água potável de forma contínua com vazões variando de 10 a 100 L h⁻¹ (velocidade de 3,5 a 35 m h⁻¹). Uma linha de dopagem contendo uma solução concentrada dos poluentes citados na Tabela 2 permitia o controle da concentração de solutos na entrada do piloto. A concentração de poluentes na entrada da célula de adsorção foi fixada em 1 µg L⁻¹ com pressões de alimentação fixadas em 2,5 bar. O fluxo passava através da célula de adsorção de maneira frontal. O número de camadas de TCA era variável, de 1 a 15 camadas. A concentração era medida na entrada e na saída do piloto por meio de amostras sucessivas. As perdas de carga, o valor do pH e a condutividade eram controladas continuamente através de medidores acoplados ao sistema. A distribuição dos tempos de detenção hidráulico (TDH) no piloto demonstrava um

fluxo pistão, com pequena dispersão. O TDH entre a mistura e a saída do piloto era de 40 min.

Para a dessorção, uma solução de regeneração de 10 L, composta por água destilada e Na_2SO_4 10mM circulava em circuito fechado pelo piloto, de maneira a concentrar os poluentes. A solução eletrolítica (Na_2SO_4) circulava no mesmo sentido que o fluxo na fase de adsorção. Portanto, uma circulação vertical de forma ascensional favoreceu a evacuação dos gases formados pelo processo de dessorção. A vazão de regeneração variava de 5 a 70 L h^{-1} . Uma corrente de -3 A , correspondente à intensidade máxima fornecida pelo gerador de corrente, era aplicada aos eletrodos. O contra-eletrodo utilizado foi uma grelha em inox, separada das camadas de TCA por uma grelha de teflon. Em massa equivalente de material, essa intensidade corresponde aproximadamente às experiências realizadas em -50 mA no minipiloto em circuito fechado.

Apresenta-se na Figura 7 uma representação da posição dos eletrodos e das camadas de TCA na célula de adsorção/dessorção.

Figura 7: Representação do interior da célula de adsorção/dessorção, com os eletrodos nas laterais da célula de forma a fornecer a corrente elétrica às camadas de TCA inseridas no centro da mesma.



Para as amostras dessa etapa, devido à baixa concentração utilizada no piloto ($1 \mu\text{g L}^{-1}$) as análises foram efetuadas por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a um espectrofotômetro de massa. As amostras foram concentradas por uma etapa de extração em fase sólida (SPE) por meio de um SPE em linha. Uma série de concentrações foram analisadas partindo-se de $0,01$ a $1 \mu\text{g L}^{-1}$. As diluições foram preparadas a partir de uma solução padrão de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. As amostras foram analisadas por cromatografia líquida em um sistema Water (Acquity UPLC) equipada de um espectrômetro de massa a triplo-

quadripolo Quatro Premier Micromass. 5 μ L foram injetados em uma coluna cromatográfica C18 eluída com um gradiente 10A: 90B (A= acetonitrila + 0,1 % de ácido fórmico e B= 90 % água + 10 % acetonitrila + 0,1 % de ácido fórmico). A temperatura da coluna analítica foi mantida a 45 °C. Curvas de calibração foram realizadas ao início e ao fim da passagem das amostras para avaliar a estabilidade do sinal. A média dessas curvas foi utilizada para quantificar as amostras. A fonte de ionização eletrospray negativa (ESI) foi utilizada na interface entre o sistema de cromatografia e o espectrofotômetro de massa. A temperatura do cone era de 120 °C e a tensão era de 40 V.

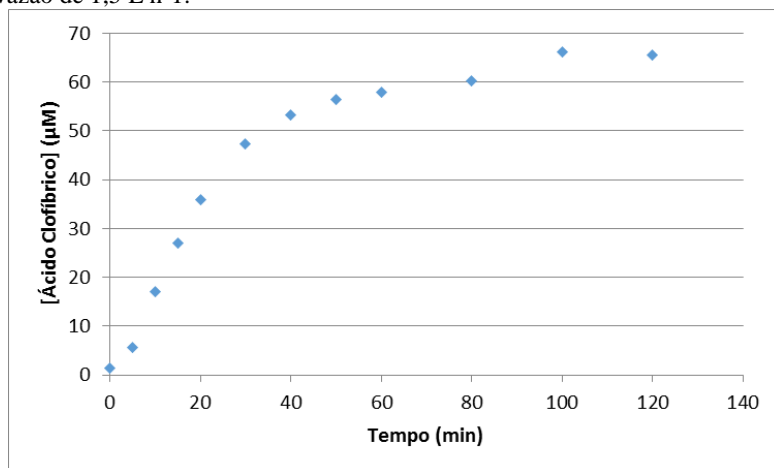
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item são apresentados os resultados das análises realizadas no TCA. Primeiramente são apresentados os resultados do estudo realizado no minipiloto em circuito fechado, bem como os resultados das cinéticas e isotermas de adsorção para as concentrações utilizadas nessa etapa. Posteriormente são apresentados os estudos realizados no piloto em circuito aberto em condições mais próximas a realidade.

5.1 ESTUDO PRELIMINAR (ÁCIDO CLOFÍBRICO)

O potencial de adsorção/dessorção do ácido clofíbrico foi previamente estudado por membros do projeto PARMA. Assim, a primeira parte deste trabalho consistiu em transpor os parâmetros ótimos determinados em condições estáticas a uma célula de adsorção/dessorção em condições dinâmicas. A Figura 8 apresenta um exemplo de dessorção obtida para o ácido clofíbrico em uma vazão de $1,5 \text{ L h}^{-1}$ e uma corrente de -100 mA . Esses resultados mostram que a polarização do TCA conduz a uma liberação de ácido clofíbrico até uma concentração de $66 \mu\text{M}$, ou seja, 36 % da quantidade total adsorvida.

Figura 8: Concentração de ácido clofíbrico dessorvido por uma corrente de -100 mA e vazão de $1,5 \text{ L h}^{-1}$.



É igualmente observado que a quantidade dessorvida difere significativamente da quantidade total adsorvida. Esse fenômeno pode ser

explicado seja pela existência de uma fração não dessorvível, ligada de maneira irreversível ao TCA, seja pela intervenção de mecanismos de degradação que conduzem à decomposição do ácido clofbrico. Portanto, para a sequência do estudo um exame dos perfis cromatográficos assim como da concentração em COT permitirá melhor avaliar a existência desses fenômenos.

Foi observada a redução das capacidades de adsorção:

De $Q_e = 2500 \mu\text{mol g}^{-1}$ para concentrações $C_e = 50 \mu\text{M}$ até $Q_e = 0,1 \mu\text{mol g}^{-1}$ para concentrações $C_e = 0,5 \text{ nmol L}^{-1}$ no caso do paracetamol.

De $Q_e = 1920 \mu\text{mol g}^{-1}$ para concentrações $C_e = 50 \mu\text{M}$ até $Q_e = 0,2 \mu\text{mol g}^{-1}$ para concentrações $C_e = 0,5 \text{ nmol L}^{-1}$ no caso da carbamazepina.

As reduções nas capacidades de adsorção são sintetizadas por meio da Tabela 4.

Tabela 4: Redução das capacidades de adsorção para o PARA e CBZ.

	PARA	CBZ
$C_e = 50 \mu\text{M}$	$Q_e = 2500 \mu\text{mol g}^{-1}$	$Q_e = 1920 \mu\text{mol g}^{-1}$
$C_e = 0,5 \text{ nM}$	$Q_e = 0,1 \mu\text{mol g}^{-1}$	$Q_e = 0,2 \mu\text{mol g}^{-1}$

C_e : Concentração de micropoluinte no equilíbrio;

Q_e : Capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio.

É relevante mencionar que o ácido clofbrico não foi utilizado senão para transpor os dados provenientes do estudo estático realizado por nossos parceiros para condições dinâmicas. Para a sequência do estudo, os resultados apresentados dizem respeito essencialmente a duas moléculas cujos coeficientes de protonação são suscetíveis a serem modificados pelo aumento do pH no interior dos poros do TCA consecutivo à hidrólise da água. Assim, este estudo será essencialmente centrado nos processos de adsorção reversível do paracetamol ($pK_a = 9,5$) e da carbamazepina ($pK_a = 14$).

5.2 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO EM ESCALA LABORATORIAL

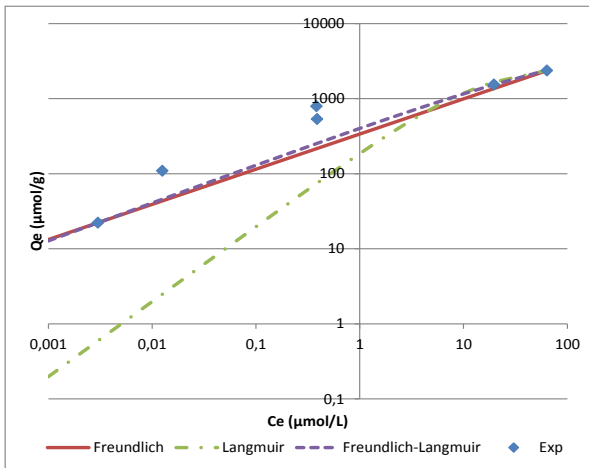
Para realização do estudo em escala laboratorial primeiramente foram avaliadas as capacidades de adsorção do TCA e determinadas as cinéticas e isotermas de adsorção. Posteriormente foram realizados experimentos para analisar a eficiência do processo de regeneração eletroquímica, bem como determinados os parâmetros operacionais mais favoráveis à dessorção.

5.2.1 Isotermas de adsorção para o paracetamol e a carbamazepina

Primeiramente, foram determinadas as cinéticas e isotermas de adsorção dessas duas moléculas no TCA empregado. As Figuras 9 e 10 apresentam respectivamente as isotermas e cinéticas de adsorção no tecido TIS-KIP- 1200 para as moléculas paracetamol (PARA) e carbamazepina (CBZ), em concentrações na faixa de $\mu\text{mol L}^{-1}$, concentração considerada elevada por representar uma presença superior àquela geralmente encontrada no meio natural.

Figura 9: Isotermas em alta concentração para o paracetamol (a) e carbamazepina (b).

(a)



(b)

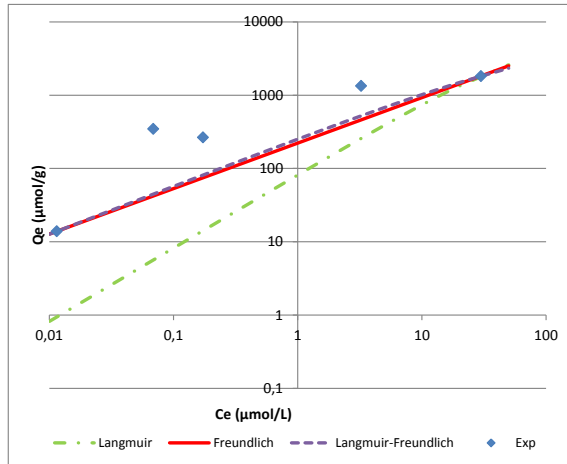
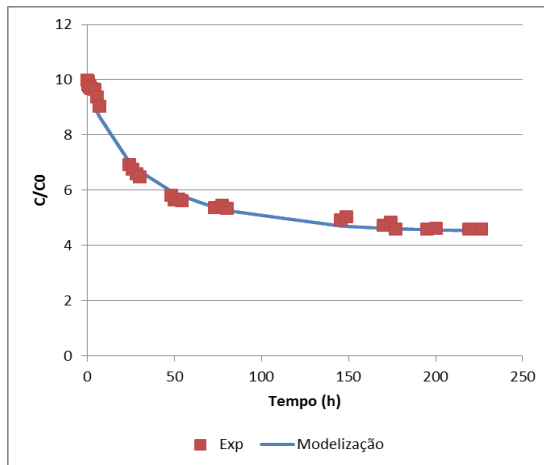
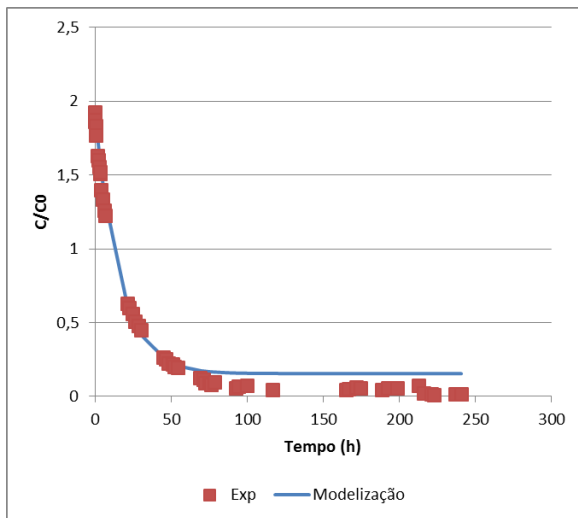


Figura 10: Cinéticas em alta concentração para o paracetamol (a) e carbamazepina (b).

(a)



(b)



As Figuras 9a e 9b representam as isotermas de equilíbrio e mostram que a capacidade de adsorção em alta concentração do paracetamol ($Q_e = 2361,35 \mu\text{mol g}^{-1}$ para $C_e = 63 \mu\text{M}$) é pouco diferente daquela observada para a carbamazepina ($Q_e = 1819,74 \mu\text{mol g}^{-1}$ para $C_e = 29,87 \mu\text{M}$). Em uma comparação entre as duas moléculas para um C_e idêntico, calculando a capacidade do PARA para $C_e = 30 \mu\text{M}$, encontramos $Q_e = 1809,73 \mu\text{mol g}^{-1}$, valor próximo daquele encontrado para a CBZ. De forma a descrever a relação entre as capacidades de adsorção e concentração residual ao equilíbrio os modelos de Langmuir (L), Freundlich (F) et Langmuir-Freundlich (L-F) foram aplicados. É interessante constatar que esses modelos conduzem a resultados comparáveis na gama de concentrações estudada.

As Figuras 10a e 10b mostram que um tempo de 226 h e de 240,75 h foi necessário respectivamente para o PARA e a CBZ para atingir o equilíbrio.

5.2.2. Ciclos de dessorção

Para a realização das análises visando a eficiência da etapa de regeneração foram realizados ciclos em um minipiloto de acordo com o protocolo previamente citado na metodologia.

As Figuras 11 e 12 apresentam os perfis de concentração obtidos para o PARA e para a CBZ considerando-se uma vazão de 10 L h^{-1} e uma corrente aplicada de -100 mA .

Figura 11: Perfil de concentração obtido para o paracetamol.

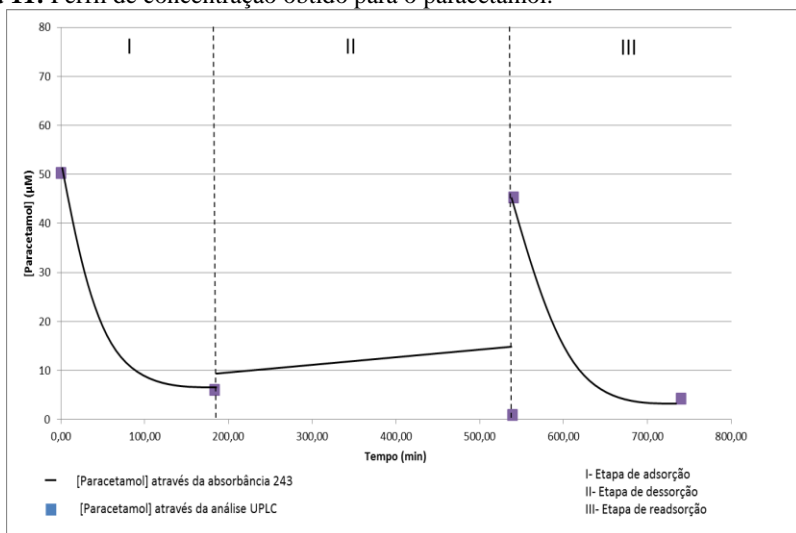
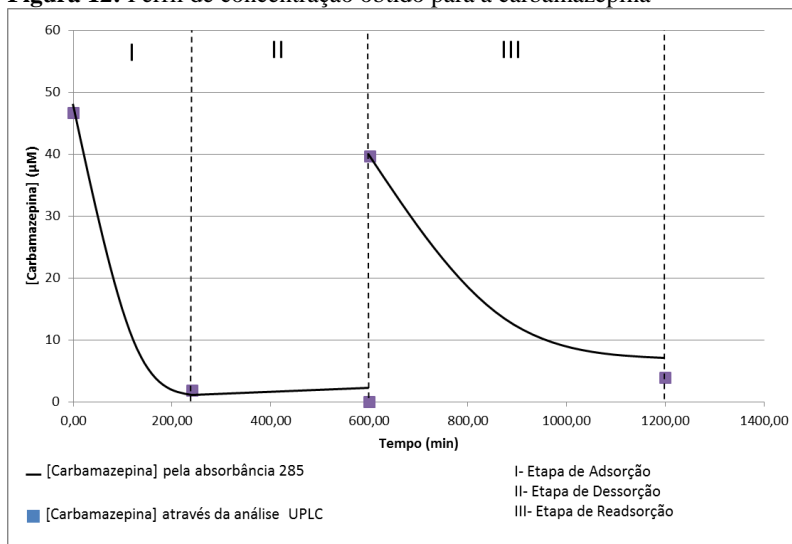


Figura 12: Perfil de concentração obtido para a carbamazepina

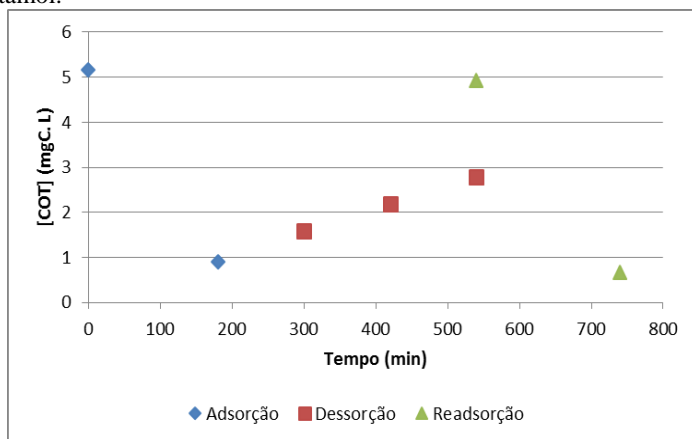
Esses resultados mostram que o equilíbrio de adsorção é atingido para $t = 180$ min no caso do PARA e 240 min para a CBZ. Os resultados apresentam uma cinética de adsorção muito mais rápida em relação àquela observada em reatores fechados (aproximadamente 200 h). Portanto, a mudança de escoamento induzida pela passagem do fluxo através do filtro de TCA conduz em uma melhora significativa da velocidade de transferência líquido/sólido. A capacidade de adsorção, entretanto, não é impactada e as capacidades ao equilíbrio de $943,04 \mu\text{mol g}^{-1}$ e $1206,1 \mu\text{mol g}^{-1}$ respectivamente encontradas para o PARA e a CBZ para $C_e = 7,25 \mu\text{g L}^{-1}$ e $C_e = 0, \mu\text{g L}^{-1}$ estão de acordo com as isotermas de adsorção apresentadas na Figura 9.

Quanto à fase de dessorção um aumento da absorvância UV foi observado para ambas as moléculas. De acordo com essas análises as concentrações de PARA e CBZ aumentariam respectivamente de $9,74$ a $14,82 \mu\text{M}$ e de $0,33$ a $2,6 \mu\text{M}$ após 6 h de polarização catódica. Ao longo dessa fase, uma corrente de -100 mA foi aplicada. A tensão resultante passa de $4,08$ V a $5,64$ V durante o procedimento, o que testemunha um aumento da resistência elétrica total do sistema.

Ao final da fase (II), as análises de HPLC mostram que a concentração em PARA e CBZ é próxima de zero, mesmo que ao início dessa etapa uma concentração não nula tenha sido medida. Por outro lado,

conforme apresentado na Figura 13, as medidas de COT demonstram um aumento de $0,9 \text{ mgC L}^{-1}$ a $2,8 \text{ mgC L}^{-1}$ para o PARA. Conseqüentemente, o pequeno aumento da absorvância UV, a ausência de PARA em solução ao término da experiência e o aumento do COT indicam a formação de subprodutos de degradação. É conveniente salientar que diversos estudos mostram que o paracetamol é particularmente sensível e pode ser oxidado por processos eletroquímicos (DE LUNA, *et al.*, 2012 ; OLIVEIRA *et al.*, 2011; WATERSTON, *et al.*, 2005). Para a CBZ, nenhuma diferença significativa do COT foi observada. Portanto, o composto se mostra muito pouco impactado pela etapa de regeneração e nenhum fenômeno de dessorção ou de degradação pode ser relatado.

Figura 13: Concentrações de COT ao longo do ciclo de adsorção/dessorção do paracetamol.



De maneira concreta, o ponto essencial da regeneração consiste na recuperação das capacidades de adsorção do material. Que tal objetivo seja alcançado por meio de uma dessorção ou pelo fenômeno conjunto dessorção/degradação não apresenta qualquer limitação a esse processo. Por outro lado, a degradação de poluentes adsorvidos no material pode constituir um modo interessante para o tratamento de compostos concentrados. A segunda fase de adsorção (III) mostra que as capacidades de adsorção são ligeiramente mais baixas que aquelas observadas durante a etapa (I). As mesmas passam de $44 \mu\text{M}$ a $40 \mu\text{M}$ para o PARA e de $47 \mu\text{M}$ a $32 \mu\text{M}$ para a CBZ. Por sua vez, se as cinéticas de adsorção do PARA não parecem impactadas pela etapa de regeneração, as cinéticas de adsorção da CBZ são fortemente retardadas. De fato, o tempo necessário

para a obtenção do estado de equilíbrio passa de 240 minutos na fase (I) para 600 minutos na fase (III). Isso pode ser explicado por uma possível alteração nas propriedades do material. Análises complementares nos TCA (superfície específica, porosidade, distribuição e tamanho dos poros) devem ser realizadas para explicar esse fenômeno.

Convém ressaltar que o protocolo experimental descrito previamente possui um ângulo importante a ser examinado. Efetivamente, a partir da adição do poluente no início da fase (III) provocamos um aumento da concentração total potencial no sistema e dessa forma pontos de mais baixas afinidades podem ser mobilizados. A compreensão desses fenômenos é complexa, portanto uma abordagem empírica foi adotada de forma a responder a essa questão.

Para isso as capacidades de adsorção aparentes obtidas durante a fase (III) são comparadas com uma amostra padrão “branco”, a qual não foi submetido à fase de regeneração. As Figuras 14 e 15 apresentam a comparação das concentrações em PARA e CBZ respectivamente em função do tempo para os dois compostos.

Figura 14: Comparação das concentrações de paracetamol na presença e na ausência da fase de regeneração eletroquímica.

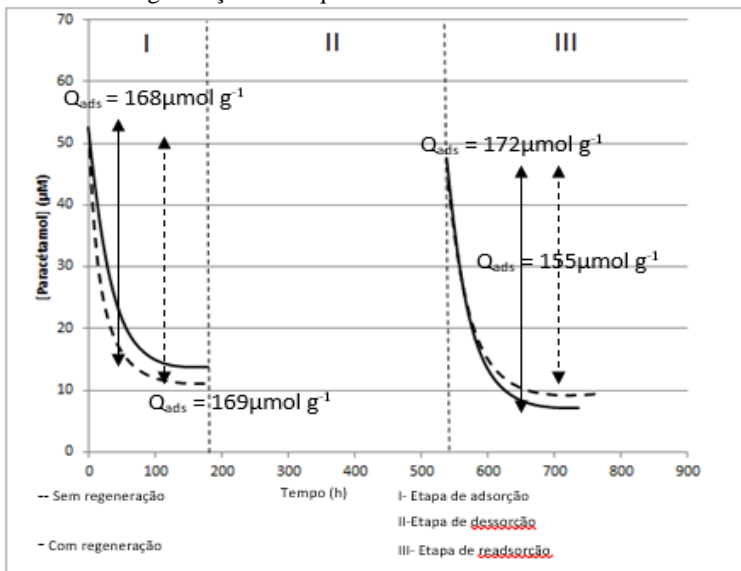
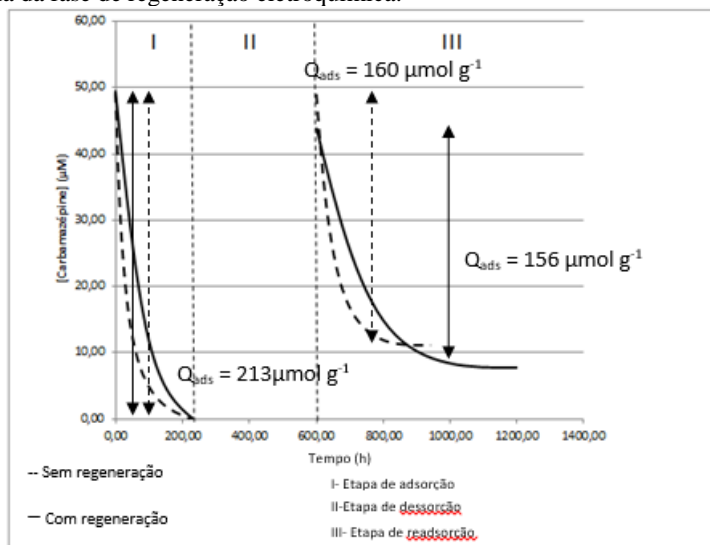


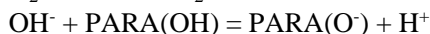
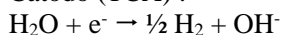
Figura 15: Comparação das concentrações de carbamazepina na presença e na ausência da fase de regeneração eletroquímica.



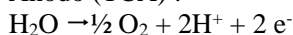
Esses resultados mostram que a capacidade de adsorção aparente para a carbamazepina é similar para a amostra “branco” ($160 \mu\text{mol g}^{-1}$) e a amostra submetida à fase de regeneração ($156 \mu\text{mol g}^{-1}$).

Para o paracetamol, observamos uma leve melhora na capacidade de adsorção aparente no segundo ciclo ($172 \mu\text{mol g}^{-1}$) em relação ao “branco” ($155 \mu\text{mol g}^{-1}$). Portanto, somente a regeneração do TCA para a eliminação do PARA se mostra ligeiramente eficaz. Isso pode ser explicado pelo valor de pK_A do paracetamol (9,5) que permite uma desprotonação mais favorável em relação à carbamazepina ($pK_A = 14$) e influi em uma maior suscetibilidade à eletroregeneração. Uma vez que o PARA é dessorvido em condições redutoras, ele poderia ser oxidado no ânodo segundo o mecanismo seguinte:

Cátodo (TCA) :



Ânodo (TCA) :



No intuito de melhorar a eficiência da etapa de regeneração, foi decidido estudar-se o efeito de diversos parâmetros operatórios inerentes

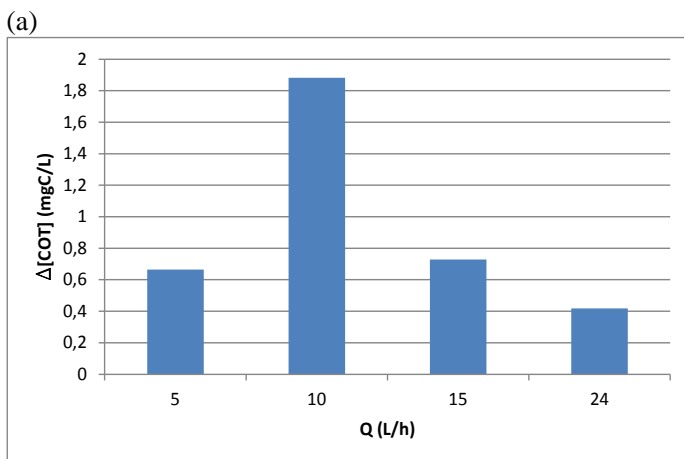
ao processo de adsorção/dessorção. Dessa forma, a vazão e a intensidade aplicadas durante a fase (II) foram modificadas. O mesmo protocolo foi utilizado, entretanto, de forma a simplificar a interpretação dos resultados, somente as variações de COT (Eq 1), as variações de Q_{ads} (Eq 2) ou as concentrações liberadas na fase de regeneração (II) medidas por HPLC serão apresentadas.

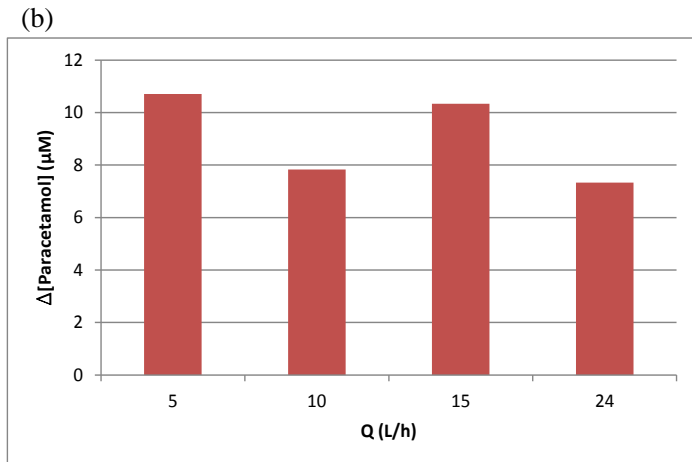
$$\Delta COT = COT_{fim\ fase\ II} - COT_{início\ fase\ II} \quad (1)$$

$$\Delta Q_{ads} = Q_{ads\ exp} - Q_{ads\ branco} \quad (2)$$

A Figura 16a apresenta o efeito da vazão sobre o COT dessorvido na fase (II). Esses dados mostram que uma quantidade mais importante de COT foi liberada na utilização de uma vazão $Q = 10\ L\ h^{-1}$. Entretanto, esse aumento não é acompanhado de um ganho significativo sobre as capacidades de adsorção pós-regeneração. Efetivamente, a Figura 16b demonstra que ΔQ_{ads} depende pouco da vazão aplicada. Em conclusão, as variações de vazão entre 5 e $24\ L\ h^{-1}$ não permitem um melhoramento significativo do processo de regeneração.

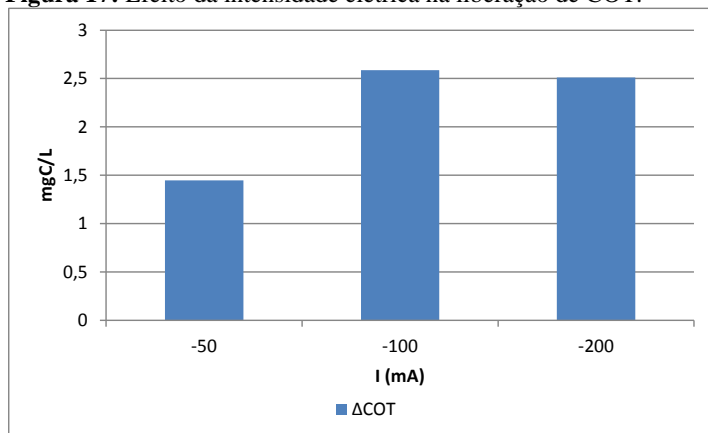
Figura 16: Efeito da vazão na liberação de COT (a) e na recuperação das capacidades de adsorção (b).





A modificação da corrente aplicada na fase de desorção (Figura 17) evidencia um incremento mais baixo na concentração de COT para uma intensidade de -50 mA em relação às duas outras intensidades testadas. O aumento na corrente de -100 mA a -200 mA não resulta em uma melhora significativa do processo. Portanto, uma intensidade de -100 mA se mostra a melhor alternativa considerando-se aspectos relacionados à eficiência e consumo energético.

Figura 17: Efeito da intensidade elétrica na liberação de COT.



5.3 ADSORÇÃO E DESSORÇÃO EM ESCALA PILOTO

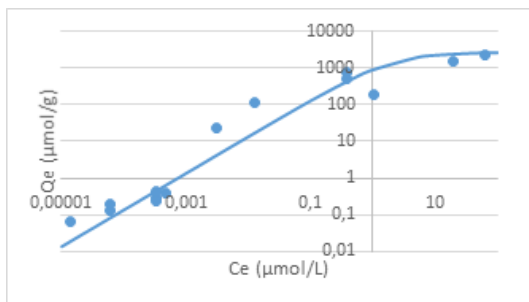
Para realização do estudo em escala piloto foram utilizadas condições mais próximas àquelas comumente encontradas no meio ambiente, como concentrações mais baixas e mistura de poluentes. Para isso foram necessárias a determinação das isotermas e cinéticas de adsorção nessa faixa de concentrações, como apresentado a seguir. Após tal determinação foram realizados ciclos de dessorção e procurou-se otimizar o processo através de um melhoramento do contato elétrico.

5.3.1 Isotermas de adsorção para o paracetamol e carbamazepina em baixa concentração (nmol L^{-1})

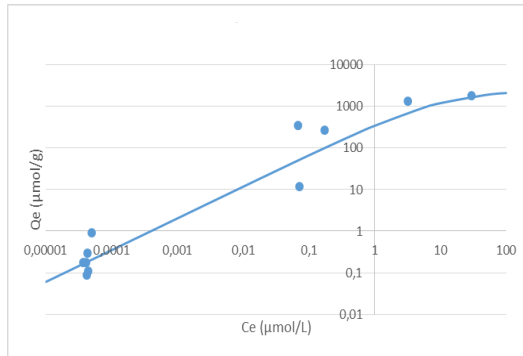
Para as experiências realizadas em escala piloto as concentrações aplicadas na entrada eram próximas daquelas encontradas no meio ambiente ($C_e = 1 \mu\text{g L}^{-1}$), tratadas nesse estudo como baixa concentração. Portanto, as isotermas de adsorção foram realizadas para essas novas condições. A Figura 18 apresenta os resultados para o PARA (a) e a CBZ (b) para concentrações no equilíbrio entre 0,01 e 10^5 nmol L^{-1} . As isotermas em baixa concentração foram realizadas entre 0,01 e 1 nmol L^{-1} . Em comparação aos resultados obtidos em alta concentração (Figura 9), podemos observar uma forte redução das capacidades de adsorção. As mesmas passam de valores próximos a $2500 \mu\text{mol g}^{-1}$ para $C_e = 50 \mu\text{M}$ a $0,1 \mu\text{mol g}^{-1}$ para $C_e = 0,5 \text{ nmol L}^{-1}$ para ambas as moléculas.

Figura 18: Isotermas de adsorção do paracetamol (a) e da carbamazepina (b) em pequenas concentrações.

(a)



(b)



5.3.2 Tentativa de adsorção reversível em escala piloto

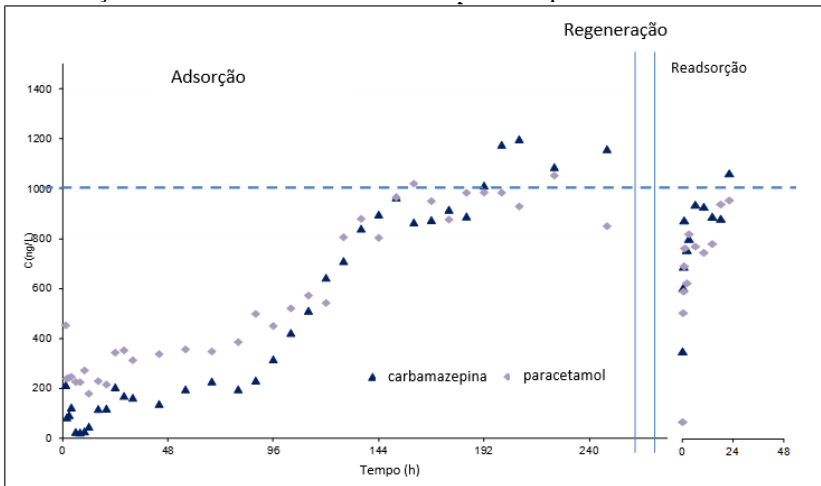
Paralelamente aos ensaios realizados no piloto em circuito fechado, experiências de adsorção foram igualmente conduzidas em um piloto com funcionamento em circuito aberto. O protocolo experimental seguido nessa parte do estudo é similar àquele realizado para o mini piloto à recirculação. O piloto era alimentado de forma contínua por água proveniente da rede de água potável pré-tratada (filtro de membrana 1 μm + filtração com carvão ativado em grão) de maneira a limitar fenômenos de competição. De forma a minimizar o número de experiências, a adsorção de 9 moléculas presentes no projeto ANR foi realizada simultaneamente. Considerando-se as baixas concentrações utilizadas ($C_e = 1 \mu\text{g L}^{-1}$) para cada composto, os fenômenos de competição inter-soluto são considerados desprezíveis.

A Figura 19 apresenta as curvas de ruptura obtidas respectivamente para o PARA e para a CBZ. Os resultados mostram que apesar das 15 camadas de TCA utilizadas nessa unidade piloto, uma fuga de aproximadamente 20 % da concentração inicial persiste. Essa fuga se explica pelo tempo de contato muito curto (7 s; $v = 3,5 \text{ m h}^{-1}$) no interior da célula de adsorção em comparação ao leito fixo (10 – 20 min; $v \approx 10 \text{ m h}^{-1}$). Decidiu-se, entretanto, pela não redução dessa fuga por um acréscimo no número de camadas de TCA na célula de adsorção. Essa solução conduziria a um aumento considerável no tempo das experiências ao retardar o aparecimento do ponto de fuga.

O ponto de fuga aparece para as duas moléculas após aproximadamente 96 h de filtração e a saturação total do material é atingida após uma duração de 144 h. As capacidades de adsorção

calculadas pela integração das curvas de ruptura demonstram capacidades de $70 \mu\text{g g}^{-1}$ ($0,45 \mu\text{mol g}^{-1}$) para o PARA e $58 \mu\text{g g}^{-1}$ ($0,24 \mu\text{mol g}^{-1}$) para a CBZ. Essas capacidades de adsorção são muito inferiores àquelas verificadas em condições estáticas (Figura 9). As capacidades observadas em reatores fechados perfeitamente agitados foram de $1304 \mu\text{g g}^{-1}$ ($8,6 \mu\text{mol g}^{-1}$) para o PARA e $2780 \mu\text{g g}^{-1}$ ($11,8 \mu\text{mol g}^{-1}$) para a CBZ.

Figura 19: Curvas de ruptura do paracetamol e da carbamazepina ($C_e = 1 \mu\text{g L}^{-1}$ correspondente a $6,4 \text{ nmol L}^{-1}$ para o PARA e $4,2 \text{ nmol L}^{-1}$ para a CBZ). Etapa de dessorção realizada na ausência de um eletrólito suporte.



Após a saturação do material, o filtro foi regenerado por método eletroquímico aplicando-se uma corrente de -3 A , correspondente à intensidade máxima fornecida pelo gerador de corrente. Em massa equivalente de material, essa intensidade corresponde aproximadamente às experiências realizadas em -50 mA no mini piloto em circuito fechado. Quanto à fase de dessorção, a verificação das concentrações por LC-MS/MS mostra um aumento pouco significativo da concentração dos diferentes solutos. Para a totalidade das moléculas estudadas, a porcentagem dessorvida na ausência de quaisquer fenômenos de degradação pode ser calculada segundo a Eq (3).

$$\% \text{ Dessorção} = ([C_{\text{máx}}]_{\text{teo}} - C_{\text{exp}}) / [C_{\text{máx}}]_{\text{teo}} \quad (3)$$

Sendo a concentração máxima teórica ($C_{\text{máx teo}}$) calculada a partir da capacidade de adsorção Q_{exp} determinada previamente, a massa (m) do

adsorvente e do volume (V) da solução de regeneração constituído aqui de 10 L de água ultrapura, conforme explicitado pela Eq (4).

$$C_{\max teo} = \frac{mQ_{exp}}{V} \quad (4)$$

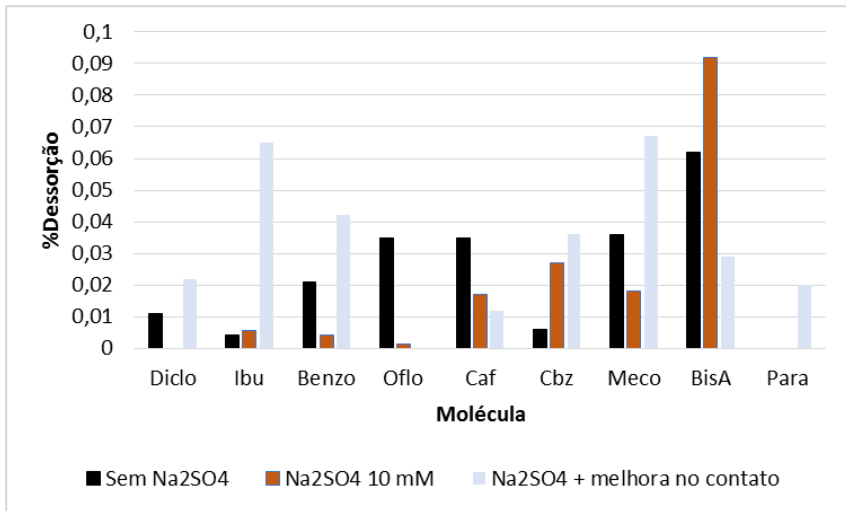
Os resultados mostram que qualquer seja a molécula considerada, a percentagem dessorvida é inferior a 0,1% da concentração máxima teórica. Entretanto, como fenômenos de degradação foram previamente observados para o paracetamol, as baixas taxas de dessorção encontradas poderiam estar ligadas a uma dessorção aliada a uma degradação das moléculas. Dessa maneira, uma segunda fase de adsorção foi realizada de forma a evidenciar uma eventual regeneração do material. Conforme apresentado na Figura 19, ao praticar uma segunda fase de adsorção, observamos um rápido aumento na concentração na saída do piloto ($C_s > 0,95C_e$ após 40 min). Sabendo-se que o tempo de detenção é de 40 min, os resultados mostram que o material não foi regenerado de maneira eficaz. É necessário ressaltar ainda que o COT não aumenta de maneira significativa durante a etapa de regeneração.

Duas hipóteses foram levantadas para explicar tal comportamento:

- A resistividade elétrica do sistema é demasiado grande para permitir um fenômeno de eletrólise da água no interior dos poros do TCA. A utilização de uma solução eletrolítica (Na_2SO_4 10 mM) permitiria, portanto, diminuir essa resistência e melhorar o processo de regeneração.
- O contato elétrico entre o cátodo (TCA) e a grelha de inox não é suficientemente eficaz. Uma costura através das 15 camadas de TCA utilizadas por meio de um fio de inox permitiria uma melhor distribuição da corrente e conseqüentemente favoreceria a regeneração do material.

A Figura 20 mostra que nenhuma das duas soluções permitiram a obtenção de melhores resultados na liberação de solutos em fase aquosa e são confirmadas pela não recuperação de uma fração da capacidade de adsorção na segunda etapa de adsorção.

Figura 20: Efeito de diferentes parâmetros na eficiência de dessorção dos solutos na etapa de regeneração.



Diclo: Diclofenac;

Ibu: Ibuprofeno;

Benzo: Benzotirazol;

Oflo: Ofloxacina;

Caf: Cafeína;

CBZ: Carbamazepina

Meco: Mecoprop;

BisA: Bisfenol A;

Para: Paracetamol.

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

De forma a estudar o desenvolvimento de um processo de adsorção reversível de micropoluentes em tecidos de carvão ativado, foram utilizadas duas abordagens distintas.

Primeiramente efetuou-se um estudo fundamental sobre a determinação das cinéticas e equilíbrios de adsorção em condições estáticas e dinâmicas. A determinação dos coeficientes de transferência de massa externa e de difusão sob diferentes hidrodinâmicas evidencia uma clara melhora na velocidade de transferência de líquido/sólido em condições de fluxo, visto que o tempo necessário para alcançar o equilíbrio passou de aproximadamente 200 h para 180 min no caso do PARA e 240 min para a CBZ. As capacidades de adsorção ao equilíbrio de $943,04 \mu\text{mol g}^{-1}$ e $1206,1 \mu\text{mol g}^{-1}$ respectivamente encontradas para o PARA e a CBZ para $C_e = 7,25 \mu\text{g L}^{-1}$ e $C_e = 0, \mu\text{g L}^{-1}$, no entanto, idênticas para os reatores fechados em agitação contínua e para os reatores em coluna de recirculação. Contudo, a passagem de um piloto em circuito fechado para um piloto funcionando em sistema aberto conduz a uma diminuição drástica das capacidades de adsorção. As mesmas passam de valores próximos a $2500 \mu\text{mol g}^{-1}$ para $C_e = 50 \mu\text{M}$ a $0,1 \mu\text{mol g}^{-1}$ para $C_e = 0,5 \text{ nmol L}^{-1}$ para ambas as moléculas.

Quanto ao processo de dessorção do TCA no mini piloto, os resultados demonstram que a capacidade de adsorção aparente para a carbamazepina é similar para a amostra “branco” ($160 \mu\text{mol g}^{-1}$) e a amostra submetida à fase de regeneração ($156 \mu\text{mol g}^{-1}$). Para o paracetamol, observamos uma leve melhora na capacidade de adsorção aparente no segundo ciclo ($172 \mu\text{mol g}^{-1}$) em relação ao “branco” ($155 \mu\text{mol g}^{-1}$). As análises de UPLC não constataram quaisquer incrementos na concentração de PARA na solução após o término da etapa (II). Porém observou-se um pequeno aumento da absorvância UV, bem como, em análises de COT, um aumento de $0,9 \text{ mgC L}^{-1}$ a $2,8 \text{ mgC L}^{-1}$ para o PARA, indicando uma possível formação de produtos de degradação. Portanto, somente a regeneração do TCA para a eliminação do PARA se mostra ligeiramente eficaz.

Um estudo mais aplicado consistiu em encontrar as condições operatórias que permitiriam uma regeneração do material para sua reutilização após a saturação. Todas as tentativas efetuadas nesse sentido foram verificadas como pouco eficazes. A transposição do processo de

regeneração eletroquímica, cujas performances são estabelecidas para altas concentrações de soluto, não foi eficaz para concentrações típicas encontradas no meio ambiente.

Uma hipótese permite explicar tal fenômeno. Quando as experiências são realizadas para capacidades de adsorção elevadas (alguns mmol g^{-1}), a baixa quantidade de sítios de forte afinidade é rapidamente saturada e aqueles de mais baixa energia são igualmente muito solicitados. Quanto a experiências realizadas em condições mais próximas da realidade (μmol a nmol g^{-1}) somente os sítios de mais alta energia são mobilizados. Dessa forma, a reversibilidade do processo observado em altas concentrações poderia ser explicada porque as ligações soluto-adsorvente de baixa energia podem ser facilmente rompidas por uma modificação do pH ocasionada pela eletrólise da água na porosidade do material. Para baixas capacidades de adsorção a energia das ligações soluto-adsorvente seria demasiado forte para permitir tal processo de forma eficaz.

7. REFERÊNCIAS

- Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé (ANSM). (2013). Analyse des ventes de médicaments en France en 2012, rapport technique.
- Allen, S. J., McKay, G., & Porter, J. F. (2004). Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Colloid and Interface Science*, 280(2), 322–333. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.078>
- Alvarez, P. M., Beltrán, F. J., Gómez-Serrano, V., Jaramillo, J., & Rodríguez, E. M. (2004). Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol. *Water Research*, 38(8), 2155–65. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.030>
- Assoumani, Azziz. (2009). Adsorption des perturbateurs endocriniens lors de la potabilisation : Développement d'une méthodologie d'obtention des paramètres d'équilibre et cinétiques. 2009. 258 f. Thèse (Docteur) - Mention Chimie, Université de Rennes 1, Rennes.
- Auriol, M., Filali-Meknassi, Y., Tyagi, R. D., Adams, C. D., & Surampalli, R. Y. (2006). Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry*, 41(3), 525–539. <http://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.09.017>
- Barnes, K. K., Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Zaugg, S. D., Meyer, M. T., & Barber, L. B. (2008). A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States--I) groundwater. *The Science of the Total Environment*, 402(2-3), 192–200. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.028>
- Berrios, M., Martín, M. A., Martín, A., (2012). Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(2), 780–784. <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.125>
- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., & Sillanpää, M. (2013). An overview of the modification methods of activated carbon for its

water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 219, 499–511.

Brasquet, C., & Le Cloirec, P. (1997). Adsorption onto activated carbon fibers: application to water and air treatments. *Carbon*, 35(9), 1307–1313.

Chee-Sanford, J.C., Aminov, R.I., Krapac, I.J., Garrigues-Jeanjean, N., Mackie, R. I. (2001). Occurrence and Diversity of Tetracycline Resistance Genes in Lagoons and Groundwater Underlying Two Swine Production Facilities. *American Society for Microbiology*, 67(4), 1494–1502. <http://doi.org/10.1128/AEM.67.4.1494>

Cooper, E. R., Siewicki, T. C., & Phillips, K. (2008). Preliminary risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment. *Science of The Total Environment*, 398(1-3), 26–33. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.061>

Daley M.A., Tandon D., Economy J., H. E. J. (1996). Elucidating the porous structure of activated carbon fibers using direct and indirect methods. *Carbon*, 34(10), 1191–1200.

De Luna, M. D. G., Veciana, M. L., Su, C.-C., & Lu, M.-C. (2012). Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218, 200–7. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.018>

Delgado, L. F., Charles, P., Glucina, K., & Morlay, C. (2012). The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon — A review. *Science of the Total Environment*, 436, 509–525.

Delpoux-Ouldriane, S. D.-O. (2010). *Impact d' une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone sur carbones nanoporeux.*

Delpoux-Ouldriane, S., Gineys, M., Cohaut, N., Béguin, F. (2013). Reversible trapping of emerging water contaminants. In *223rd ECS Meeting, 2013 The Electrochemical Society* (p. 1452).

- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2009). A short review of activated carbon assisted electrosorption process: an overview, current stage and future prospects. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3), 552–9. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.057>
- Giles, C. H. (1974). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm, 47(3).
- Gooijer, H., Warmoeskerken, M. M. C. G., & Groot Wassink, J. (2003). Flow Resistance of Textile Materials: Part I: Monofilament Fabrics. *Textile Research Journal*, 73(5), 437–443. <http://doi.org/10.1177/004051750307300511>
- Guo, D., Shi, Q., He, B., & Yuan, X. (2011). Different solvents for the regeneration of the exhausted activated carbon used in the treatment of coking wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1788–93. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.068>
- Guo, Y., & Du, E. (2012). The Effects of Thermal Regeneration Conditions and Inorganic Compounds on the Characteristics of Activated Carbon Used in Power Plant. *Energy Procedia*, 17, 444–449. <http://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.02.118>
- Haghsersht, F., Nouri, S., & Lu, G. Q. M. (2002). Effects of carbon surface chemistry and solution pH on the adsorption of binary aromatic solutes, 41, 881–892.
- Jelic, A., Gros, M., Ginebreda, A., Cespedes-sa, R., Ventura, F., Petrovic, M., & Barcelo, D. (2010). Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research*, 5, 1165–1176. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2010.11.010>
- Jones, O. A., Lester, J. N., & Voulvoulis, N. (2005). Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends in Biotechnology*, 23(4), 163–167. <http://doi.org/10.1016/j.tibtech.2005.02.001>
- Joss, A., Siegrist, H., Ternes, T.A. (2008). Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants? *Environmental Science and Technology*, 57(2), 251–255.

- Khursheed, I., Pre, P., & Alappat, B. J. (2014). Effect of thermal regeneration of spent activated carbon on volatile organic compound adsorption performances, 6–11.
- Kolpin, D., Furlong, E., & Zaugg, S. (2002). Pharmaceuticals , Hormones , and Other Organic Wastewater Contaminants in U . S . Streams , 1999-2000 : A National Reconnaissance. *Environmental Science Technology*, 36, 1202–1211.
- Langmuir, I. (1917). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 39 (9), pp 1848–1906.
- Le Cloirec, P. (2012). Adsorption onto Activated Carbon Fiber Cloth and Electrothermal Desorption of Volatile Organic Compound (VOCs): A Specific Review. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(3), 461–468.
- Ledesma, B., Román, S., & Sabio, E. (2014a). Aqueous thermal desorption as an effective way to regenerate spent activated carbons. *Journal of Supercritical Fluids*, 85, 24–30.
- Ledesma, B., Román, S., Álvarez-Murillo, A., Sabio, E., González, J. F. (2014b). Cyclic adsorption/thermal regeneration of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106, 112–117.
- Li, X., & Li, Z. (2012). Adsorption of water vapor onto and its electrothermal desorption from activated carbons with different electric conductivities. *Separation and Purification Technology*, 85, 77–82. <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.09.048>
- Liu, Q., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J., & Li, N. (2010). Adsorption isotherm , kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, 157(2-3), 348–356. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.013>
- Luo, Y., Guo, W., Hao, H., Duc, L., Ibney, F., Zhang, J., Wang, X. C. (2014). Science of the Total Environment: A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, 474, 619–641.

- Margot, J. Thonney, D., Chèvre, N., Alencastro, L. F. 65 (2011). Traitement des micropolluants dans les eaux usées_Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne).
- Martin, R. J., Ng, W. J. (1984). Chemical regeneration of exhausted activated carbon- I. *Water Research*, 18(1), 59–73.
- Nam, S., Jo, B., Yoon, Y., Zoh, K. (2014). Chemosphere Occurrence and removal of selected micropollutants in a water treatment plant. *Chemosphere*, 95, 156–165.
<http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.055>
- Oliveira, M. C. Q., Lanza, M. R. V., Jara, J. L. P., Sotomayor, M. P. T. (2011). Online Monitoring of Electrochemical Degradation of Paracetamol through a Biomimetic Sensor. *International Journal of Electrochemistry*, 2011, 1–11. <http://doi.org/10.4061/2011/171389>
- Pelekani, C., & Snoeyink, V. L. (1999). Competitive adsorption in natural water : role of activated carbon pore size. *Water Research*, 33(5), 1209–1219.
- Rosen J.B. (1952). Kinetics in a fixed bed system for solid diffusion into spherical particles. *Journal of Chemical Physics*, 20(3), 387-394
- Srivastava, V. C., Swamy, M. M., Mall, I. D., Prasad, B., & Mishra, I. M. (2006). Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon : Equilibrium , kinetics and thermodynamics. *Physicochemical Engineering Aspects*, 272, 89–104.
<http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.07.016>
- Stackelberg, P. E., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Zaugg, S. D., Henderson, A. K., Reissman, D. B. (2004). Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water- treatment plant. *Science of The Total Environment*, 329(1-3), 99–113.
<http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.03.015>
- Suárez, S., Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M. (2008). How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? *Reviews in Environmental Science and*

Bio/Technology, 7(2), 125–138. <http://doi.org/10.1007/s11157-008-9130-2>

Sun, H., Liu, Z., Wang, Y., Li, Y. (2013). Electrochemical in situ regeneration of granular activated carbon using a three-dimensional reactor. *Journal of Environmental Sciences*, 25, S77–S79. [http://doi.org/10.1016/S1001-0742\(14\)60630-6](http://doi.org/10.1016/S1001-0742(14)60630-6)

Suzuki, M. (1994). Activated carbon fiber : fundamentals and applications. *Carbon*, 32(4), 13–18.

von Gunten U. (2003). Ozonation of drinking water: part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. *Water Reserearch*, 37, 1469–7.

Vulliet, E., Cren-Olive, C., Grenier-Loustalot, M. (2011). Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environmental Chemistry*, 9, 103–114. <http://doi.org/10.1007/s10311-009-0253-7>

Wang, L., & Balasubramanian, N. (2009). Electrochemical regeneration of granular activated carbon saturated with organic compounds. *Chemical Engineering Journal*, 155(3), 763–768. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.020>

Waterston, K., Wang, J. W., Bejan, D., & Bunce, N. J. (2005). Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36(2), 227–232. <http://doi.org/10.1007/s10800-005-9049-z>

Weng, C.-H., & Hsu, M.-C. (2008). Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process. *Separation and Purification Technology*, 64(2), 227–236. <http://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.006>

You, X., Chai, L., Wang, Y., Su, Y., Zhao, N., & Shu, Y. (2013). Regeneration of activated carbon adsorbed EDTA by electrochemical method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(3), 855–860. [http://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62539-X](http://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62539-X)

- Zhai, Y., Dou, Y., Zhao, D., Fulvio, P. F., Mayes, R. T., & Dai, S. (2011). Carbon materials for chemical capacitive energy storage. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 23(42), 4828–50.
<http://doi.org/10.1002/adma.201100984>
- Zhang, H. (2002). Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method. *Chemical Engineering Journal*, 85(February 2001), 81–85.
- Zhao, Y., Fang, F., Xiao, H.-M., Feng, Q.-P., Xiong, L.-Y., & Fu, S.-Y. (2015). Preparation of pore-size controllable activated carbon fibers from bamboo fibers with superior performance for xenon storage. *Chemical Engineering Journal*, 270, 528–534.
<http://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.054>