



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB
INSTITUTO DE QUÍMICA
QUÍMICA TECNOLÓGICA

RAYANE DA SILVA CARDOSO

**AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICA DO PROCESSO DE REGENERAÇÃO
ELETROQUÍMICA**

Brasília – DF

2021

Rayane da Silva Cardoso

Avaliação da viabilidade técnica do processo de regeneração eletroquímica

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. José Joaquín Linares León

Brasília – DF

2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e Nossa Senhora por todas as bênçãos e sabedoria em todos os momentos e situações difíceis, sinto a presença deles em minha vida nos pequenos detalhes.

Aos meus pais, Maria da Cruz Ramos da Silva Cardoso e Jose Cardoso Sobrinho, por todo o amor, paciência, cuidado, palavras de apoio, por todo o esforço e luta para me proporcionarem sempre o melhor, eu os amo muito e meu coração se enche de felicidade por tê-los sempre ao meu lado. À minha irmã Maria Emannuella de Oliveira Paiva por sempre me ouvir, por todos os momentos de sorrisos, amo você demais. Às minhas madrinhas, Icléa Paiva (in memorian) e Francinete Rocha, por todo amor, incentivo e apoio.

Ao meu orientador, José Joaquín, pela orientação, paciência, amizade, todo o aprendizado, momentos de alegria no laboratório, as melhores dicas e pelo acompanhamento durante todo o trabalho de conclusão de curso, pois esse trabalho ficou maravilhoso pela sua dedicação em conjunto comigo sempre.

Aos meus amigos da universidade, pelo companheirismo e por toda a ajuda. Agradeço em especial ao Fernando Lino, por estar sempre comigo, pois estamos vivendo um momento atípico e ele nunca deixou de estar presente, mesmo de longe, me apoiando e incentivando. Obrigada por ser essa pessoa maravilhosa, tenho um imenso carinho por você.

Às minhas amigas Ana Beatriz, Bruna Sartório, Jéssica Muñoz, Mariane Soares, Paula Almeida, Sophya Dias, Sarah e Tainã Lima pela linda amizade, por sempre me ouvirem, por todos os momentos juntas e por todas as lições que aprendemos a superar na vida. Aos meus amigos Matheus Baptista e Wendel por todas as caronas depois da aula.

Às professoras Sílvia Dias e Taís Augusto Pitta pela disponibilidade, todos os conselhos, os risos e ajuda durante o curso.

Agradeço ao Instituto de Química da Universidade de Brasília pelo apoio e a possibilidade de realização das pesquisas.

RESUMO

O uso de poluentes emergentes pelo ser humano tem aumentado consideravelmente, tornando-se uma preocupação na preservação dos ecossistemas aquáticos, principalmente, as fontes de água doce. Para mitigar os impactos ambientais destes poluentes, existem diferentes alternativas de tratamento, dentre os que se encontram os processos oxidativos avançados (POA). Apesar de sua demonstrada eficácia, estes processos apresentam limitações associados ao transporte de massa quando aplicados a baixas concentrações de poluentes, como é o caso dos emergentes. Neste caso, sugere-se a inclusão de tecnologias que permitam preconcentrar o composto alvo, como é o caso da adsorção. Contudo, este processo não elimina o poluente e apenas o retém, sendo necessária sua regeneração para a efetiva eliminação do poluente e reutilização do adsorvente. Neste cenário, surge a oportunidade de combinar as tecnologias de adsorção e oxidação eletroquímica através da regeneração eletroquímica em que o poluente é degradado e o carvão regenerado simultaneamente. Como modelo de poluente emergente, este trabalho usa a cafeína para verificar a viabilidade técnica da regeneração eletroquímica. Os ensaios iniciais se focaram na adsorção da cafeína sobre um carvão mineral comercial até saturação. Em seguida, o carvão foi colocado dentro de um reator eletroquímico formado por um ânodo de diamante dopado com boro e um cátodo de aço inoxidável. A regeneração do carvão foi realizada mediante eletrólise na presença de NaCl como eletrólito suporte. A eficiência do processo foi monitorada através da concentração de cafeína, avaliada por cromatografia líquida. Também se avaliou a possibilidade de reutilização do carvão, observando-se uma recuperação da capacidade de adsorção de 90%, o que demonstra a viabilidade do processo. Com base nestes resultados preliminares, junto com dados coletados em bibliografia, projetou-se uma unidade de tratamento de cafeína mediante a adsorção em carvão ativado e posterior tratamento do carvão por via eletroquímica.

Palavras-chave: Regeneração eletroquímica; efluente; carvão ativado; cafeína, poluentes emergentes; diamante dopado com boro; oxidação eletroquímica.

ABSTRACT

The use of emerging pollutants by humans has increased considerably, becoming a concern in the preservation of aquatic ecosystems, especially the sources of fresh water. To mitigate the environmental impacts of these pollutants, there are different treatment alternatives, among which are the advanced oxidative processes (POA). Despite their demonstrated effectiveness, these processes have limitations associated with mass transport when applied to low concentrations of pollutants, as is the case with emerging ones. In this case, it is suggested the inclusion of technologies that allow preconcentrating the target compound, as is the case with adsorption. However, this process does not eliminate the pollutant and only retains it, being necessary its regeneration for the effective elimination of the pollutant and reuse of the adsorbent. In this scenario, the opportunity arises to combine the technologies of electrochemical adsorption and oxidation through electrochemical regeneration in which the pollutant is degraded and the coal regenerated simultaneously. As an emerging pollutant model, this work uses caffeine to verify the technical feasibility of electrochemical regeneration. The initial tests focused on the adsorption of caffeine on a commercial mineral coal until saturation. Then, the coal was placed inside an electrochemical reactor formed by a boron-doped diamond anode and a stainless-steel cathode. The regeneration of coal was carried out by electrolysis in the presence of NaCl as a supporting electrolyte. The efficiency of the process was monitored through the concentration of caffeine, evaluated by liquid chromatography. The possibility of reusing the coal was also evaluated, observing a 90% recovery of the adsorption capacity, which demonstrates the viability of the process. Based on these preliminary results, together with data collected in the bibliography, a caffeine treatment unit was designed through adsorption on activated carbon and subsequent treatment of the coal by electrochemical route.

Keywords: Electrochemical regeneration; effluent; activated charcoal; caffeine, emerging pollutants; boron doped diamond; electrochemical oxidation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Fórmula estrutural da cafeína.....	12
Figura 2. Vias de acesso da cafeína.....	14
Figura 3. Máxima concentração de contaminantes emergentes nas águas de abastecimento público no Brasil (PHP: produtos de higiene pessoal, SDA: subprodutos de desinfecção de água, CP: compostos perfluorados, PCB: bifenilas policloradas).....	15
Figura 4. Diferentes tipos de isotermas de acordo com a IUPAC.....	19
Figura 5. Plano basal do carvão ativado mostrando o caráter ácido/base dos grupos superficiais oxigenados e os elétrons pi deslocalizados.....	21
Figura 6. Demonstração dos tipos de poros de um carvão ativado.	22
Figura 7. Representação esquemática dos diferentes tipos de regeneração eletroquímica	24
Figura 8. Esquema dos mecanismos de oxidação possíveis na eletrólise	27
Figura 9. Esquema de um processo acoplado de adsorção com carvão ativado e regeneração eletroquímica para tratamento de efluente contendo um poluente emergente	29
Figura 10. Esquema do sistema utilizado para a regeneração eletroquímica.....	31
Figura 11. Esquema experimental do procedimento de lavagem.....	32
Figura 12. Curva de calibração para a cafeína	33
Figura 13. Diferentes concentrações de cafeína relacionadas com a variação do tempo.....	36
Figura 14. Ajuste dos dados experimentais ao modelo. As linhas se correspondem aos valores preditos pelo modelo representado na equação 14.	38
Figura 15. Comparação entre a regeneração eletroquímica do carvão virgem e o carvão regenerado.	39
Figura 16. Ajuste dos dados experimentais ao modelo. As linhas se correspondem aos valores preditos pelo modelo representado na equação 14.	40
Figura 17. Esquema do sistema de tratamento por carvão ativado e regeneração eletroquímica	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidade média de cafeína encontrada em alguns alimentos	12
Tabela 2. Planejamento dos experimentos de regeneração eletroquímica	31
Tabela 3. Quantidades adsorvidas de cafeína nos diferentes experimentos	35
Tabela 4. Parâmetros de ajuste do modelo	37
Tabela 5. Parâmetros de ajuste do modelo (exp. 3.1 identifica o segundo ciclo de operação)	40
Tabela 6. Diâmetro e altura da unidade de regeneração eletroquímica	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Adasa	Agência reguladora de Águas, Energia e Saneamento Básico do Distrito Federal
CA	Carvão Ativado
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DDB	Diamante Dopado com Boro
ENH	Eletrodo Normal de Hidrogênio
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
OAP	<i>Advanced oxidative processes</i>
(OH•)	Radical Hidroxila
POA	Processo de Oxidação Avançada
PCZ	Ponto de Carga Zero
pH	Potencial Hidrogeniônico
SNC	Sistema Nervoso Central

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. OBJETIVOS.....	11
2.1. Objetivos Gerais.....	11
2.2. Objetivos Específicos.....	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1. Cafeína $C_8H_{10}N_4O_2$	12
3.2. Processos de remoção da cafeína.....	16
3.3. A adsorção como técnica de remoção de poluentes.....	18
3.4. O carvão ativado.....	21
3.5. O processo de regeneração eletroquímica.....	23
3.6. Oxidação eletroquímica.....	25
3.7. A estratégia combinando adsorção e regeneração eletroquímica para a remoção de poluentes emergentes.....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1. Reagentes utilizados.....	30
4.2. Procedimento experimental.....	30
4.2.1. Adsorção de cafeína no carvão ativado.....	30
4.2.2. Regeneração/ degradação eletroquímica da cafeína.....	30
4.2.3. Sistema de lavagem do carvão ativado regenerado.....	31
4.3. Método de análise.....	32
4.3.1. Cromatografia líquida de alta eficiência.....	32
4.4. Projeto de uma unidade usando a técnica de regeneração eletroquímica.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
5.1. Saturação do carvão.....	35
5.2. Ensaios de regeneração eletroquímica.....	35
5.3. Reutilização do carvão regenerado.....	38
5.4. Pré-projeto de uma planta de regeneração eletroquímica.....	40
6. CONCLUSÕES.....	44
7. RECOMENDAÇÕES.....	45
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

1. INTRODUÇÃO

As fontes de recursos hídricos, principalmente, as usadas pelo ser humano, têm sofrido grandes contaminações por compostos orgânicos decorrentes do uso massivo dos recursos junto com tecnologias de tratamento ineficazes. Com o crescimento da população mundial e a ocupação mais intensiva das terras, conjuntamente com o desenvolvimento industrial, estes problemas têm se intensificado nos últimos anos. Dentro deste grupo de compostos orgânicos, encontram-se os poluentes emergentes, moléculas complexas de baixa biodegradabilidade presentes em concentrações de μg ou ng L^{-1} que apresentam alta toxicidade e afetam diretamente o equilíbrio das espécies em meios aquáticos (SANCHEZ; EGEEA, 2018).

A cafeína é considerada um destes poluentes emergentes, amplamente presente em diversos compostos farmacêuticos utilizados pela população, além de ser encontrada também em alimentos e bebidas. Por esse motivo, é dada uma atenção especial a esse poluente, já que não consegue ser removido nos tratamentos convencionais das estações de tratamento de esgoto (FRANÇOIS et al., 2016). Diante disso, torna-se imprescindível o desenvolvimento e aplicação de tecnologias de remoção destes tipos de compostos para minimizar seu impacto no meio ambiente (EPA, 1985).

Uma dessas alternativas são os processos oxidativos avançados (POA), que se baseiam no alto poder oxidante do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) (KHAN, J. A.; SAYED, M.; KHAN, S.; SHAH, N. S.; DIONYSIOU, D. D.; BOCZKAJ, 2020). Dentre o grupo de POA, destacam-se os processos eletroquímicos onde o $\text{OH}\cdot$ é gerado *in situ* na superfície de um eletrodo quando aplicada uma corrente elétrica. Contudo, estes processos são controlados pelo transporte de massa, especialmente nas condições de baixas concentrações em que os poluentes emergentes são encontrados nos corpos hídricos. Para contornar esta limitação, propõe-se a combinação da tecnologia eletroquímica com outras que permitam preconcentrar o poluente, como é o caso da adsorção. Neste caso, o poluente é retido com ajuda de um adsorvente até a saturação, sendo necessário, em seguida, sua regeneração.

Dentro das diferentes alternativas existentes, destaca-se nos últimos anos a regeneração eletroquímica, que permite *in situ* degradar o poluente e recuperar o adsorvente para um novo ciclo operativo (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018). Um dos adsorventes mais promissores é o carvão ativado, que além de possuir grande capacidade de adsorção pode ser também utilizado como eletrodo, promovendo desta forma o processo de regeneração eletroquímica.

Com estes antecedentes, este trabalho apresenta os resultados preliminares correspondentes aos ensaios de remoção de cafeína de um efluente sintético mediante adsorção em carvão ativado e posterior regeneração através da oxidação eletroquímica. Com os dados obtidos, propõe-se também realizar um projeto preliminar de uma unidade de tratamento de um hipotético efluente real mediante esta tecnologia.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Realização de uma primeira avaliação técnica, assim como de um projeto preliminar de planta, de um processo para o tratamento de remoção da cafeína mediante adsorção sobre carvão ativado e posterior regeneração eletroquímica deste.

2.2. Objetivos Específicos

- Busca bibliográfica de processos de regeneração eletroquímica;
- Extração de parâmetros chaves para o projeto de uma unidade dessa natureza, como a capacidade de adsorção da cafeína sobre o carvão ativado e sua regeneração por via eletroquímica;
- Realização de um pré-projeto com base em informações levantadas na literatura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Cafeína $C_8H_{10}N_4O_2$

A cafeína, conhecida quimicamente como 1,3,7-trimetilxantina (ver Figura 1), é um composto orgânico alcaloide. Trata-se de uma substância com características básicas devido ao átomo de nitrogênio em sua estrutura. A Tabela 1 apresenta as quantidades de cafeína que podem ser encontradas em alguns dos alimentos mais comuns de acordo com os dados apresentados por Camargo (1999).

Figura 1. Fórmula estrutural da cafeína.

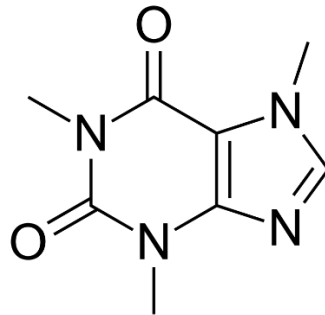


Tabela 1. Quantidade média de cafeína encontrada em alguns alimentos

Alimentos	Volume ou peso	Quantidade média (mg)
Café (moído, tostado)	60 mL	37
Café Instantâneo	60 mL	44
Chá Mate (folha)	150 mL	5
Coca-Cola (regular)	350 mL	29
Coca-Cola (diet)	350 mL	33
Guaraná (regular)	350 mL	3
Guaraná (diet)	350 mL	4
Barra de Chocolate	30 g	13
Chocolate em pó	13 g	8,5

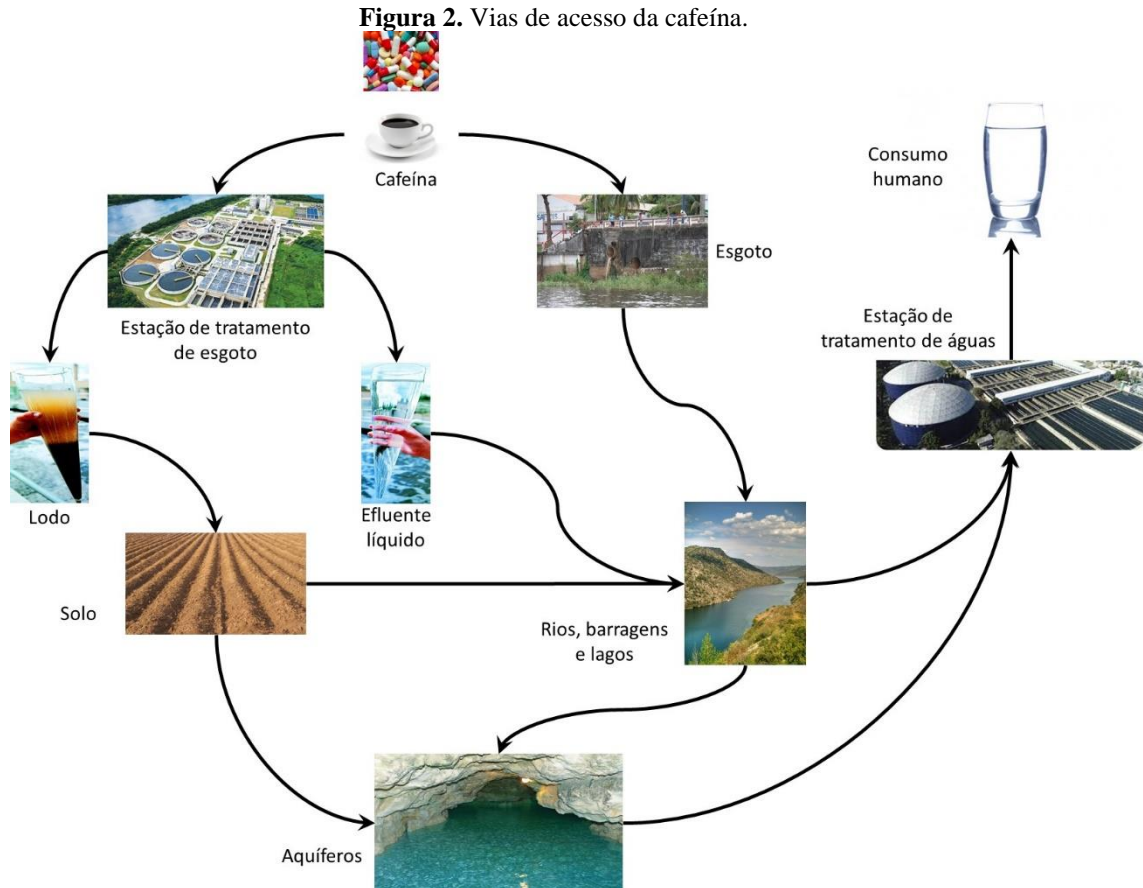
Fonte: Adaptado (CAMARGO, 1999).

O consumo de cafeína vem se intensificando ao longo dos últimos anos, não só pelos alimentos em que se encontra presente, mas também, pela utilização nos fármacos.

O seu consumo se torna cada vez maior com o passar dos anos, trazendo algumas consequências como poluente das águas, pois as estações de tratamento de esgoto (ETE) não conseguem remover totalmente esse composto dos corpos hídricos. Em temperatura ambiente, a cafeína é encontrada na forma sólida de um pó branco, não apresenta odor e possui sabor amargo. Tem facilidade de desidratação de sua forma cristalizada, em temperaturas em torno de 100°C, em soluções aquosas, e ao atingir 130°C a água é completamente evaporada. Por fim, a uma temperatura de 285 °C começa seu processo de decomposição (WANG et al., 2019). Outras propriedades físicas importantes referem-se a sua densidade que é igual a 1,43 g cm⁻³ na temperatura de 25 °C, ponto de fusão de 235 °C e apresenta peso molecular de 194,19 g mol⁻¹ (ARANDA SALDANA, 1997).

Seu consumo em diferentes concentrações pode alterar o comportamento do organismo, ou seja, produz sensações de agitação, inquietação, diminuição do cansaço e maior disposição para o cumprimento de atividades, pois é uma droga estimulante do sistema nervoso central (SNC). Assim, a cafeína age de forma oposta à adenosina que causa uma sensação de indisposição no nosso organismo.

No organismo humano, o primeiro lugar de atuação da cafeína é no estômago, causando o aumento dos níveis de ácido clorídrico, possibilitando assim, um processo digestivo mais fácil. Após um período de 30 minutos, a cafeína é absorvida pela corrente sanguínea e age no SNC por um período de 6 horas, fato que ocorre com a liberação de uma substância chamada noradrenalina que é sintetizada pelas glândulas suprarrenais, deixando o organismo em estado de alerta (ARANDA SALDANA, 1997). Aprimorar o estudo relacionado ao aumento do consumo de cafeína pelo ser humano é de essencial importância, fato esse que permite constatar esse poluente nas águas. Isto se deve a frequência com que consumimos esse composto, no qual, influencia diretamente na sua concentração disposta no ambiente. A Figura 2 mostra os diversos percursos desse poluente.



Fonte: adaptado de Da Silveira (2015).

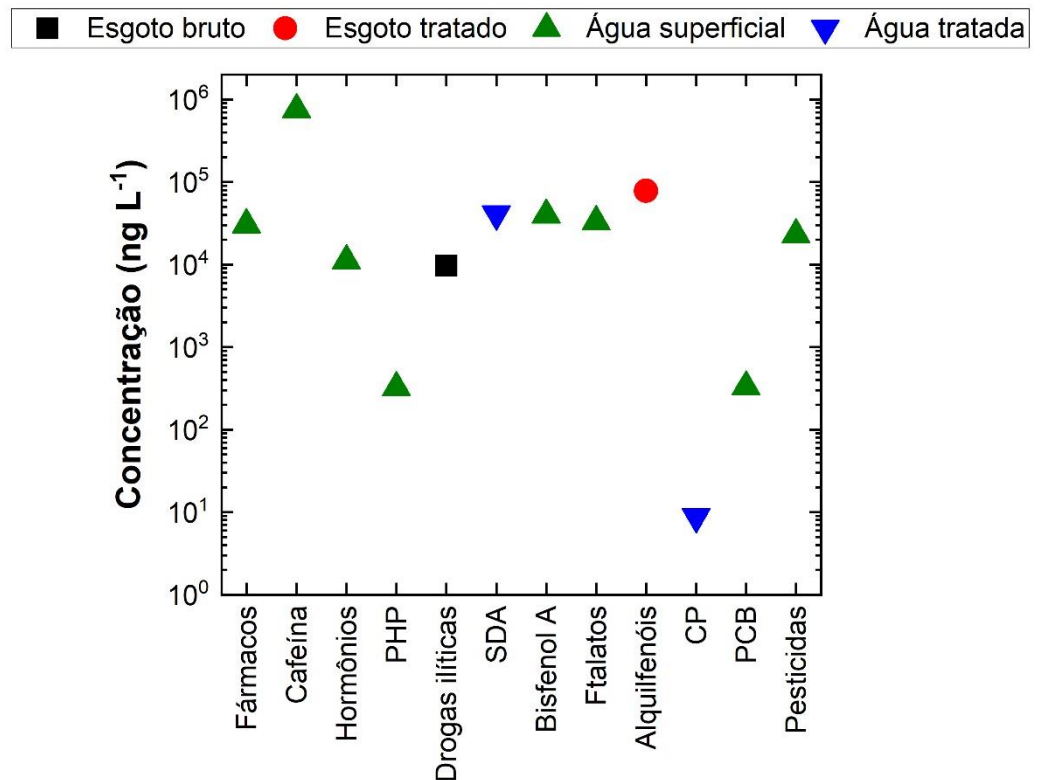
Como pode ser observado na Figura 2, a cafeína passa pelo esgoto sanitário, por meio da urina ou através de substâncias que são vetores da cafeína nos vasos, pias ou ralos, e essa rota mostra esse poluente como um marcador químico de efluente domiciliar. Esse esgoto, por sua vez, vai para a estação de tratamento de esgoto ou para rios, lagos ou represas, sendo que esses três últimos meios de recebimento do poluente podem sofrer contaminação pelo despejo irregular do esgoto bruto. Por outro lado, a ETE também não é capaz de tratar toda a cafeína, por isso, ela está presente no efluente líquido e no lodo que sobra dessas estações (SILVA, 2016). O lodo ativado gerado nas ETE passa geralmente por um processo de estabilização e biodigestão, obtendo-se como produto final um sólido que é comumente usado como fertilizante. A cafeína, molécula muito estável e solúvel na água não sofre modificação e pode passar pela ação da irrigação ou chuvas aos aquíferos. Finalmente, a presença desta nos corpos hídricos pode trazê-la de volta ao consumo humano com prévia passagem pela estação de tratamento de água.

A cafeína faz parte de uma classe de poluentes conhecida como emergentes, ou seja, contaminam as águas através de esgotos residenciais, hospitalares, de efluentes da agricultura, além de estar presente em inúmeras plantas. Ademais, é comum que vá acompanhada de outros

poluentes, de forma que é usado como um identificador de poluição antropogênica. Um dos problemas deste tipo de poluente é a falta de legislação regulatória, já que além de aparecerem em concentrações da ordem de μg ou ng L^{-1} , há poucas pesquisas a respeito. Isto, de fato, torna-os potencialmente mais perigosos (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Na Figura 3 é possível observar a concentração máxima de alguns contaminantes emergentes nos recursos hídricos do Brasil, em que a cafeína apresenta altas concentrações por ser bastante solúvel em água. A quantificação da cafeína foi entre 1,8 e 5800 ng L^{-1} (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Figura 3. Máxima concentração de contaminantes emergentes nas águas de abastecimento público no Brasil (PHP: produtos de higiene pessoal, SDA: subprodutos de desinfecção de água, CP: compostos perfluorados, PCB: bifenilas policloradas)



Fonte: Montagner, Vidal e Acayaba (2017).

Como pode ser observado, a cafeína encontra-se nas águas superficiais em concentrações próximas a 1 mg L^{-1} . Além desta concentração elevada nas águas superficiais, a cafeína se encontra presente no esgoto bruto, esgoto tratado, águas subterrâneas e águas de abastecimento público (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017). Dessa forma, com o intuito de evitar problemas ambientais e para o ser humano, é de suma importância avaliar e estender essa área de pesquisa relacionada aos contaminantes emergentes.

3.2. Processos de remoção da cafeína

Vista à necessidade de adequado tratamento da cafeína em função de sua ampla presença nos corpos hídricos, nesta seção se descrevem as principais vias de tratamento (RIGUETO et al., 2020). O primeiro tratamento são os lodos ativados presentes nas ETE. Contudo, a eficiência deste processo é restrita pela comunidade microbiana que, em alguns casos, apresenta uma limitada remoção (VERLICCHI; AL AUKIDY; ZAMBELLO, 2012). Por este motivo, há uma real necessidade de desenvolver métodos alternativos de tratamento, dentre os quais, destacam-se: processos oxidativos avançados, adsorção, tecnologia de membranas e biorremediação.

Os processos oxidativos avançados se baseiam na ação do radical hidroxila (OH^\bullet) sobre os compostos alvo. Existem várias vias de geração, através do processo Fenton, fundamentado na decomposição da água oxigenada na presença de um catalisador de Fe(II) em pH próximo de 3. Este processo ainda apresenta as variantes do eletroFenton, fotoFenton e fotoeletroFenton, em que a geração da água oxigenada e do Fe (II) se produz promovida pela ação da luz UV e pela ação de uma corrente elétrica. Outra alternativa são os processos de oxidação eletroquímica, nos quais os compostos alvos são submetidos a um processo de eletrólise na presença de um eletrodo, geralmente ânodos de óxidos mistos ou diamante dopado com boro (DDB) como principais expoentes. A fotocatalise consiste na aplicação de luz UV na presença de um semicondutor que atua como catalisador para promover a decomposição da água e geração de OH^\bullet (TiO_2 como o mais importante material). A ozonização aparece também como um POA associado à geração de O_3 pela ação de descargas elétricas e aplicado em solução a pH alcalino (aprox. 9). Finalmente, podemos citar os métodos sonoquímicos em que se produz o fenômeno de cavitação na forma de microbolhas que favorecem a decomposição dos poluentes e da molécula de água para gerar o radical OH^\bullet , bem como a adição ao meio de oxidantes fortes, como o persulfatos ou a cloração.

Os POA têm demonstrado elevada eficácia para a completa mineralização dos poluentes. Contudo, muitos deles requerem a adição de reagentes extras, como é o caso do Fenton (H_2O_2 e Fe(II)) ou os processos eletroquímicos (eletrolito), ou precisam de condições operacionais mais severas (fotocatalise, ozonização). Em algumas ocasiões, fruto da intensa e não-seletiva atividade oxidativa do radical OH^\bullet , o efluente final pode se tornar mais poluente que o efluente original em virtude da aparição de espécies mais tóxicas (clorato e perclorato na presença de cloro no efluente, intermediários policlorados, etc.). Além disso, o custo final dos POA, em algumas situações, pode ser inviável.

Os processos de biorremediação são atraentes pela sustentabilidade, baixo custo e ser ambientalmente favorável. A ação biológica na eliminação da cafeína se baseia na captura, armazenamento e eventual degradação pela ação de bactérias, fungos, algas ou plantas. Apesar das evidentes vantagens desta tecnologia, existe uma limitação fundamental associada ao tempo necessário para garantir a eficiente remoção.

Nas tecnologias de separação por membranas, estas são usadas como barreiras seletivas para permitir a passagem de um soluto em função do tamanho (processos de micro-, ultra- e nanofiltração) ou solubilidade (osmose inversa), de maior a menor tamanho de poro. Em função do tamanho de poro, a cafeína apenas tem se mostrado eficientemente removida através da osmose inversa. Entretanto, esta tecnologia pode ser combinada com processos biológicos para conformar biorreatores de membrana, com processos de coagulação/floculação, o que permite usar as outras técnicas em função de formação de unidades coloidais ou particulares que podem ser tratadas por micro-, ultra-, ou nanofiltração. As tecnologias de membrana são relativamente simples e com uma boa eficácia para a remoção da cafeína. Contudo, ainda existem limitações associadas à vida das membranas, especialmente aquelas baseadas em polímeros, custo dos materiais e condições de operação mais severas (10-200 bar).

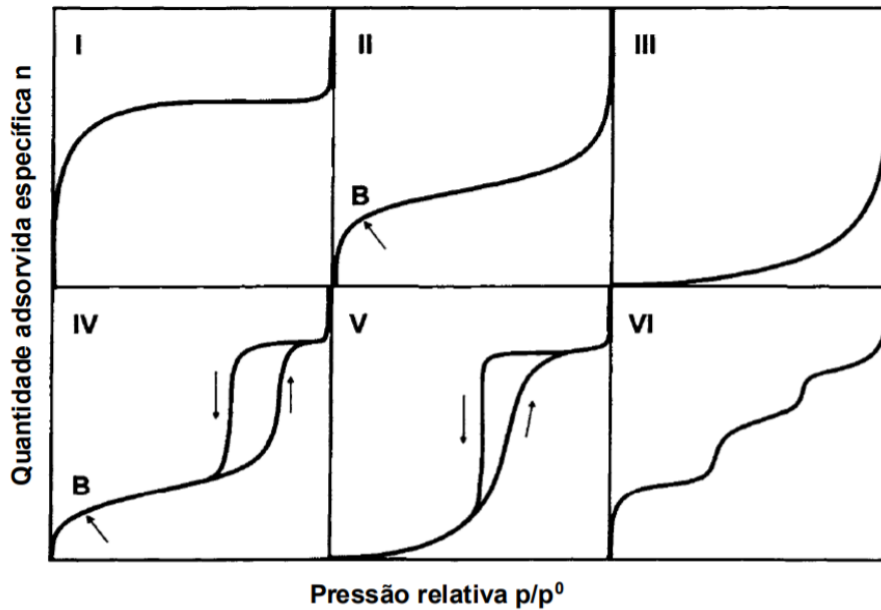
Finalmente, a adsorção aparece como a quarta grande tecnologia para tratamento de efluentes contaminados com cafeína. Todavia, esta tecnologia será abordada em uma próxima seção com mais detalhes, a adsorção baseia sua ação na interação física (fisissorção) da molécula de cafeína com a superfície de um adsorvente que possui centros ativos, através de interações dipolo-dipolo ou atração eletrostática por cargas opostas. Com a modulação das condições de operação, como pode ser o pH, força iônica, temperatura, ou uso de solvente com maior afinidade pelo soluto, é possível reverter a adsorção do adsorbato e proceder à regeneração do carvão. A adsorção se caracteriza por ser uma tecnologia amplamente usada para a remoção de um amplo espectro de poluentes de diferente natureza, por ser relativamente rápida, facilmente operável, de baixo custo e sem a formação de lodos como no caso dos processos biológicos ou de Fenton (ZHUO et al., 2017). Evgenidou, Konstantinou e Lambropoulou (2015) destacam que a adsorção é uma técnica adequada para poluentes com baixa biodegradabilidade e ainda presentes em baixas concentrações, o que se aproxima da realidade dos poluentes emergentes.

3.3. A adsorção como técnica de remoção de poluentes

A adsorção é definida como o processo em que um átomo, íon ou molécula (adsorbato) presente em uma fase fluída se desloca até a superfície de um sólido ou uma fase líquida condensada (substrato ou adsorvente) (CRAWFORD; QUINN, 2017). Trata-se de um processo de transferência de massa associado à presença de energia superficial residual das moléculas ou átomos na superfície do sólido devido a forças não balanceadas. Quando o adsorbato colide com a superfície do sólido, estas forças atuam atraindo-o e adsorvendo-o. Dependendo da natureza das forças de adsorção existem dois tipos de processos: adsorção física, associada à forças de interação entre as moléculas (como forças de van der Waals, interação dipolo-dipolo, etc.), ou adsorção química, em que são formadas novas ligações químicas entre o adsorbato e o adsorvente. No primeiro caso, conhecido como fisissorção, o processo ocorre a baixas temperaturas, é um processo rápido, com baixo calor de adsorção e não seletivo. Como as forças de interação são débeis, o processo é reversível, sendo possível realizar a regeneração. No segundo caso, conhecido como quimissorção, envolve a formação e ruptura de ligações químicas, com uma liberação alta de calor, e alto valor de energia de ativação. O processo não é tão reversível e sua reversão poderia implicar a destruição do material adsorvente. É normal que ambas ocorram simultaneamente, porém, geralmente a adsorção física é priorizada para o processo de tratamento de poluentes permitindo que haja ciclos operativos (HU; XU, 2020).

Para a escolha de um adsorvente, é necessário que se cumpram algumas premissas básicas, como a necessidade de uma elevada área superficial, a porosidade e a funcionalidade do material (grupos funcionais). Todos estes parâmetros terão sua influência nas isotermas de adsorção, as quais caracterizam o comportamento de um material adsorvente e definirão o volume e tamanho dos poros (ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, 1998). A Figura 4 mostra os seis diferentes tipos de isotermas de acordo com a IUPAC.

Figura 4. Diferentes tipos de isotermas de acordo com a IUPAC.



Fonte: Rouquerol, Rouquerol e Sing (1998).

De acordo com Rouquerol, Rouquerol e Sing (1999) e Nascimento (2014), as isotermas podem ser classificadas em seis tipos. A isoterma do tipo I representa sólidos microporosos, sendo que, os materiais com essas características são bastante usados no armazenamento de gases, como H_2 , NH_4 , CO_2 e CH_4 , pois apresenta grande seletividade (NASCIMENTO, 2014). No equilíbrio, possui uma quantidade máxima de soluto retida no adsorvente, o que a torna bastante favorável. Já na isoterma do tipo II é característica de sólidos macroporosos ou não porosos, em que o ponto B está relacionado a formação da primeira camada adsorvida. Com o aumento da pressão, formam-se multicamadas de adsorbato sobre as camadas já formadas. A isoterma do tipo III é desfavorável, pois apresenta baixa capacidade de adsorção quando se trata de pequenas concentrações de adsorbato. E a interação entre o adsorbato e o adsorvente é fraca. Na isoterma do tipo IV há presença de histerese, ou seja, as curvas de adsorção e dessorção não se sobrepõem. Essa isoterma se assemelha a II, pois seus sólidos são microporosos próximos a mesoporos. A isoterma do tipo V mostra que as interações entre adsorbato e adsorvente são fracas, assim como ocorre na III. Isso acontece pelo fato das moléculas de adsorbato possuírem uma maior interação com elas mesmas do que com o sólido adsorvente (NASCIMENTO, 2014). Apresenta histerese também, devido as diferentes formas de ocupar ou sair dos poros (ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, 1998). A última isoterma é a do tipo VI, muito incomum e caracteriza-se por uma adsorção em multicamadas. A superfície do sólido é praticamente uniforme e a porosidade é pequena (NASCIMENTO, 2014).

Para melhor entendimento das isotermas de adsorção, essas podem ser ajustadas a modelos matemáticos semiempíricos cujos parâmetros de ajuste mostram as características do processo de adsorção (BENTES, 2017). Os dois grandes modelos principais são o de Langmuir e o de Freundlich. O primeiro modelo explica a adsorção levando em consideração as seguintes premissas: superfície plana do adsorvente, o adsorbato se adsorve de forma imóvel, todos os sítios são equivalentes, a adsorção somente pode acontecer na forma de monocamada e não existe interação entre as moléculas de adsorbato adsorvidas em sítios adjacentes. Estas condições apenas se cumprem para casos de adsorção mais simples com a adsorção de um único adsorbato na superfície de um sólido com todos seus sítios disponíveis análogos. O modelo se suporta na suposição de comportamento de gás ideal do adsorbato em condições isotermas. Nelas existe uma relação direta entre a pressão parcial do adsorbato e o volume deste, adsorvido no adsorvente. O processo é tratado como uma reação química reversível com uma constante de equilíbrio associada K_A . Esta constante já consegue dar uma ideia da afinidade do adsorvente pelo substrato. Além disto, o modelo semiempírico também permite calcular a capacidade máxima de adsorção (q_{max}), estimada a partir das concentrações de soluto em solução após alcançar o equilíbrio de adsorção (C_{eq}) e a quantidade de adsorbato adsorvido (q_{eq}), de acordo com a equação 1.

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_A C_{eq}}{1 + K_A C_{eq}} \quad (1)$$

Já no modelo de Freundlich, diferente do modelo de Langmuir, permite a formação de multicamadas de adsorbato. Neste modelo, aparecem dois parâmetros, K_F , relacionada à capacidade de adsorção e n relacionado com a intensidade de adsorção. Um valor do parâmetro $n > 1$ indica uma adsorção favorável. A equação 2 apresenta matematicamente o modelo de Freundlich. Em geral, a qualidade do ajuste de Freundlich não costuma ser boa para altas concentrações de equilíbrio do adsorbato (LEANDRO-SILVA et al., 2020).

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

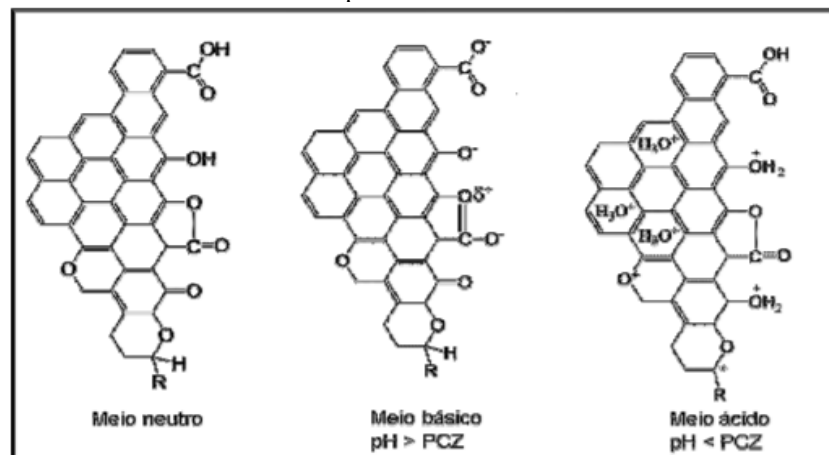
Estes dois modelos costumam ajustar bem o comportamento empírico de uma ampla gama de adsorventes, sendo os mais utilizados. Existem outros modelos semiempíricos em literatura com equações matemáticas mais complexas para casos em que os modelos anteriores não se ajustem bem aos dados experimentais.

3.4. O carvão ativado

O carvão ativado (CA) é um dos adsorventes mais utilizados na remoção de contaminantes, principalmente orgânicos, dos efluentes. Isso é devido à certas características como extensa área superficial e uma estrutura com alta porosidade, além da funcionalização que pode ser introduzida para a melhora das propriedades adsorptivas (SABZEHMEIDANI et al., 2021). O CA é um material constituído por carbonos e sua composição química também apresenta outros átomos como oxigênio, nitrogênio, fósforo e/ou enxofre resultantes do processo de produção (matérias primas usadas) ou da ativação (funcionalização *a posteriori*) (NIEDERSBERG, 2012). Esses heteroátomos formam grupos funcionais superficiais fazendo com que os elétrons deslocalizados do carvão mostrem seu caráter ácido ou básico de sua superfície (SHAFEEYAN et al., 2010). Isto pode potencializar a capacidade de adsorção do carvão através das interações eletrostáticas em função do ponto isoelétrico deste e do grau de ionização do substrato (definido em função do pK_a), ou através de interações dipolo-dipolo mais intensas.

O ponto isoelétrico ou também chamado ponto de carga zero (PCZ) é fundamental na caracterização de um adsorvente e é definido como o pH no qual as cargas superficiais do carvão se anulam. Acima e abaixo deste valor, o carvão apresentará cargas superficiais fundamentais para as interações citadas anteriormente. Uma ilustração muito didática das diferentes cargas superficiais que apresenta o carvão em função do pH é apresentada na Figura 5.

Figura 5. Plano basal do carvão ativado mostrando o caráter ácido/base dos grupos superficiais oxigenados e os elétrons π deslocalizados.

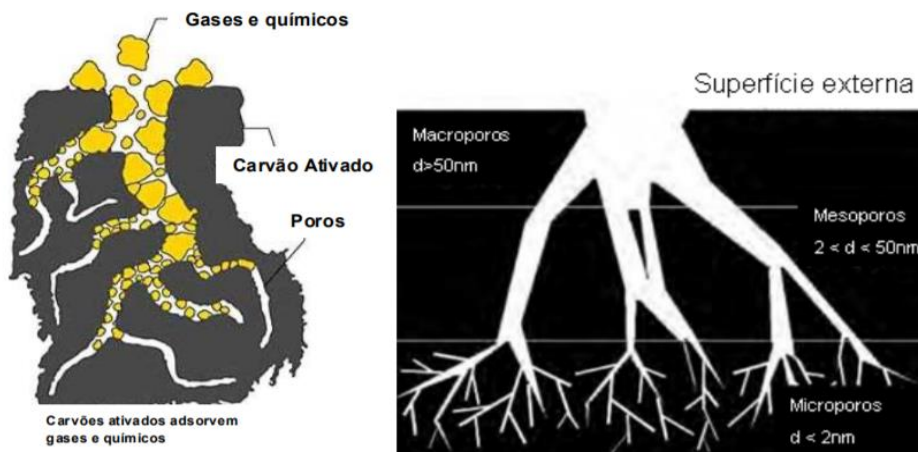


Fonte: adaptado de Castro (2009).

Para pH acima do PCZ, a carga superficial do carvão se tornará negativa, podendo então interagir melhor com moléculas com carga positiva. Contrariamente, para pH abaixo do PCZ, a carga superficial do carvão será positiva, de forma a interagir melhor com moléculas com carga negativa. Em paralelo, porém, com o raciocínio inverso, a modificação do pH pode ser utilizada para promover o processo de dessorção e regeneração do carvão. Isto permite, *a priori*, determinar qual seria o melhor adsorvente em determinada operação com um contaminante emergente em função do pK_a deste.

Existem diversas matérias primas que são frequentemente usadas na geração de carvão ativado, como é o caso da casca de coco, madeiras, ossos de animais, resíduos de petróleo e, em geral, todo material que possui carbono em sua estrutura poderia ser usado para a obtenção de CA (DO; FRAGA, 2013). Sua estrutura porosa é uma de suas características físicas mais importantes na operação de adsorção. De acordo com a IUPAC, a porosidade pode ser classificada como macroporosidade para poros com diâmetros superiores a 50 nm, mesoporosidade para poros com diâmetros compreendidos entre 2 e 50 nm e, finalmente, microporosidade para poros abaixo de 2 nm. A Figura 6 apresenta, de forma esquemática, a presença dos diferentes tipos de poros no carvão ativado. A maior capacidade adsortiva do carvão se encontra na meso- e microporosidade, em que a área superficial é maior e a superfície possui uma maior energia superficial. Contudo, os macroporos desempenham um papel fundamental para permitir o acesso dos poluentes até os centros ativos nos meso- e microporos (MOROSI; DEL RE; MARTINELLI, 2013).

Figura 6. Demonstração dos tipos de poros de um carvão ativado.



Por último, a ativação do carvão ativado pode acontecer de duas formas, via ativação física ou química. Na primeira rota, a matéria-prima sofre uma carbonização a alta temperatura em atmosfera inerte controlada (800-1000 °C, pirólise). Durante a carbonização, há geração de vapor de água e/ou CO₂ que farão o papel de agente oxidante, iniciando-se o processo de gaseificação do carvão e o surgimento dos poros. Desta forma, ocorrem simultaneamente a obtenção do carvão e sua ativação. Já na ativação química, usam-se agentes químicos como KOH ou KCl que farão o papel de ativadores durante a carbonização da matéria prima. Este processo ocorre a temperaturas, em geral, inferiores, na faixa de 350-900 °C. A ativação química deve vir acompanhada de um exaustivo processo de lavagem para retirada do agente químico (BENTES, 2017).

3.5.O processo de regeneração eletroquímica

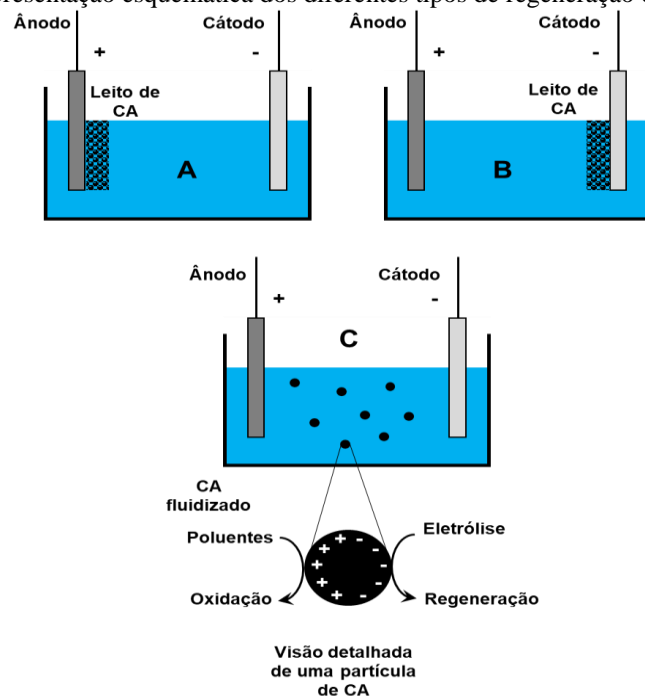
Como foi mencionado nas seções anteriores, tão importante é o processo de adsorção e retirada do poluente do efluente quanto seu processo de regeneração para recomeçar um novo ciclo operativo (EL GAMAL et al., 2018). A nível industrial, os processos de regeneração dos carvões são do tipo térmico ou hidrotérmico, através da elevação da temperatura na possível presença de vapor de água. Apesar de ser um método extensamente usado, apresenta as desvantagens do elevado consumo de energia, bem como a possível alteração da estrutura do carvão pelo efeito da temperatura. Outra via de regeneração é a biológica, através da ação dos microrganismos sobre o poluente adsorvido no carvão. Comparado aos processos térmicos, estes processos possuem um consumo de energia muito inferior e são sustentáveis. Entretanto, longos tempos de tratamento são necessários para garantir a eficiente eliminação do poluente que, caso este não for biodegradável, não chega a completar-se. Para contornar estas limitações, existem outros processos alternativos, como a regeneração química baseada na adição de um composto que altere o processo de adsorção. Destaca-se o uso de solventes (clorofórmico, éter dietílico, acetato de etila, metanol, etc.), NaOH e fluídos supercríticos, dentre outras alternativas. Apesar destes métodos apresentarem bons resultados, ainda há necessidade de tratamento do efluente gerado com o poluente removido no CA e, em alguns casos, o conjunto final poluente-solvente pode ser difícil de tratar.

Como terceira via de recuperação do CA surge a regeneração eletroquímica. Operacionalmente, este processo consiste em colocar o CA saturado dentro de um reator de

oxidação eletroquímica, em que se combinariam os processos de dessorção e liberação do poluente da superfície do carvão com a efetiva eliminação por eletrólise do poluente.

Existem várias alternativas operacionais para realizar este processo, apresentadas de forma esquemática na Figura 7. Existe a possibilidade de colocar o leito de carvão ativado no ânodo, na opção da regeneração anódica (tipo A), em que além de poder favorecer a dessorção por efeito da redução do pH nas proximidades do ânodo e pela mudança na força iônica, existe a ação oxidativa do eletrodo em sua superfície, no próprio carvão polarizado ou pela ação dos oxidantes gerados. A configuração tipo B corresponde a regeneração catódica, que apresenta os mesmos efeitos sobre a dessorção que na regeneração anódica, com a diferença do pH que se torna alcalino. Além disto, no cátodo, por efeito da redução do O_2 dissolvido (vindo da oxidação de água no ânodo), pode ser gerada água oxigenada que atua como oxidante dos poluentes retidos no CA. Finalmente, a regeneração tipo C é a correspondente ao leito fluidizado. Neste caso, as partículas de carvão se encontram suspensas na solução eletrolítica por fluidização com um gás ou por agitação. Dessa forma, as partículas se polarizam e atuam como pequenos reatores, tal como pode ser observado na ampliação da Fig. 7C, em que se combinam os fenômenos de adsorção dinâmica, oxidação eletroquímica, dessorção, junto com a regeneração do adsorvente (ZHANG et al., 2013; ZHOU et al., 2021).

Figura 7. Representação esquemática dos diferentes tipos de regeneração eletroquímica



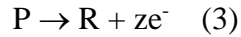
Além disto, o fato de operar em leito fluidizado leva uma melhora dos processos de transferência de massa, o que é de interesse nos processos eletroquímicos frequentemente controlados pelo transporte de matéria (MCQUILLAN; STEVENS; MUMFORD, 2018; ZHOU; LEI, 2006). Outras vantagens do processo de regeneração eletroquímica dos CA são a compatibilidade ambiental, eficiência energética, segurança, seletividade e baixo custo (ZHOU et al., 2021).

Portanto, durante a regeneração eletroquímica se encontram acoplados os processos de adsorção/dessorção dos poluentes e eventuais espécies que possam aparecer durante a eletrólise do poluente, assim como o próprio processo de oxidação eletroquímica, seja por via direta ($R \rightarrow P + ze^-$) ou por via indireta (geração de radicais hidroxila, água oxigenada ou oxidantes como cloro ativo em meio cloreto ou persulfatos em meio sulfato). O transcurso deste processo leva à eliminação dos poluentes pela preponderância do processo eletroquímico sobre o processo de adsorção/dessorção. De fato, é normal observar em literatura perfis de concentração inicialmente ascendentes, devido à liberação do contaminante combinado com a lenta degradação do poluente para, em um momento determinado do processo de regeneração, tornar-se descendente pelo domínio do processo de oxidação eletroquímico (ZHANG; YE; ZHONG, 2002).

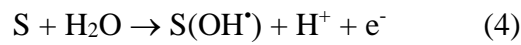
3.6.Oxidação eletroquímica

Um dos POA para tratamento de poluentes refratários aos processos biológicos são os processos eletroquímicos. A degradação destes se realiza através de sua oxidação eletroquímica em um processo de eletrólise, em que, diferentemente de outros POA, não há necessidade de adição de reagentes ou de geração destes no meio em condições operativas mais severas (altas pressões e/ou temperaturas, aplicação de altas tensões), o reagente é o elétron fornecido a partir da aplicação de uma corrente elétrica. Neste sentido, como mencionado anteriormente, existem vários mecanismos de degradação (MCBEATH; WILKINSON; GRAHAM, 2019):

- Oxidação direta: neste caso, o poluente (P) consegue alcançar a superfície do eletrodo e é oxidado de forma direta para gerar os correspondentes produtos (R). O processo pode ser representado pela equação 3. Não costuma ser o processo dominante de degradação/mineralização dos poluentes (PANIZZA, 2010) devido à lentidão da oxidação direta.

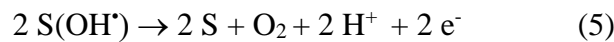


- Oxidação indireta: neste caso, a oxidação do poluente é realizada através da ação oxidativa de espécies que foram geradas na superfície do eletrodo e que conseguem se deslocar até o seio da solução em maior ou menor medida. Neste sentido, surgem dois subtipos de oxidações indiretas:
 - Oxidação avançada: neste caso, a ação oxidativa se baseia na geração do radical hidroxila a partir da lise da molécula de água segundo a equação 4 sobre a superfície do eletrodo (S).

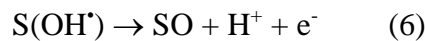


Este radical possui um elevado poder oxidante (2.3 V vs. Eletrodo Normal de Hidrogênio, ENH) e é especialmente eficiente na combustão completa (mineralização) dos contaminantes (MCBEATH; WILKINSON; GRAHAM, 2019). Na geração deste radical possui um papel fundamental, o material usado como eletrodo, classificados como eletrodos ativos e não ativos.

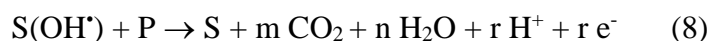
Os eletrodos ativos, como o carvão e grafite, ânodos baseados em platina, óxidos de Ir e de Ru, possuem um baixo sobrepotencial para a evolução de oxigênio, sendo favorável o processo de recombinação das espécies $S(OH^\bullet)$ para evoluir a O_2 através da reação 5.



A ação oxidativa destes tipos de materiais se baseia na possibilidade de serem gerados estados oxidativos superiores no eletrodo (equação 6) combinado com a oxidação do poluente (equação 7). A capacidade de oxidação por este mecanismo é limitada.



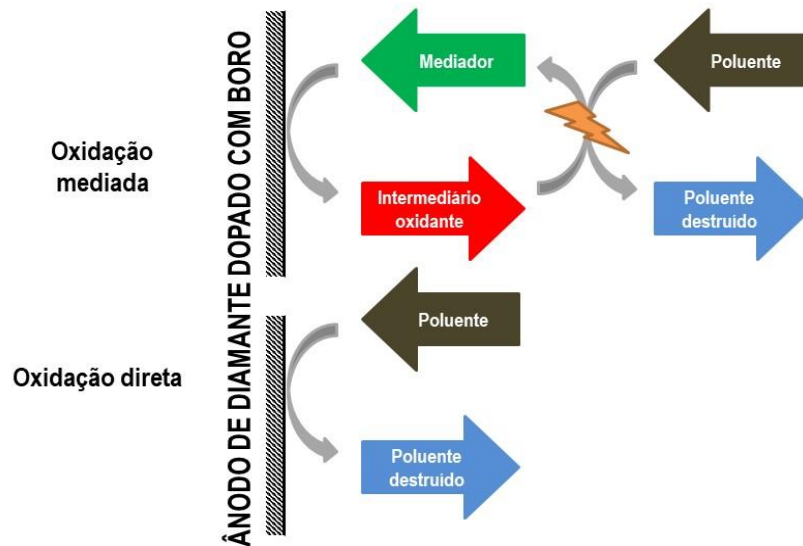
Os eletrodos não-ativos, como o Sb_2O_5/SnO_2 , PbO_2 e o DDB, possuem um alto sobrepotencial para a evolução de oxigênio, devido à fraca interação entre a superfície do eletrodo e os radicais OH^\bullet . Por este motivo sua ação oxidante é mais poderosa, podendo resultar na completa mineralização do poluente, bem como favorecem em menor grau a evolução de oxigênio. A representação desta é mostrada na equação 8.



- Oxidação indireta: devido à ação oxidativa do radical hidroxila sobre o eletrólito. Isto permite a geração de oxidantes como o cloro ativo (Cl_2 , HClO ou ClO^-) a partir da presença de cloretos, persulfatos ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) na presença de sulfato, perfosfatos ($\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$) na presença de fosfato, ozônio (O_3) pela combinação do oxigênio gerado pela oxidação da água e o radical hidroxila, bem como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) pela recombinação dos radicais hidroxila. A vantagem destes compostos frente ao radical OH^\bullet é que no caso deste, a ação oxidativa se cinge à chamada gaiola de reação, com uma espessura máxima de várias dezenas de nm, devido a sua alta reatividade, enquanto as espécies antes citadas conseguem se deslocar até o seio da solução e atuar em todo o volume reacional. Contudo, o poder oxidante é inferior ao correspondente ao radical OH^\bullet .

A Figura 8 representa de forma esquemática os processos de oxidação direta e oxidação indireta (também chamada de mediada, como apresentada na Fig. 8) acima descritos.

Figura 8. Esquema dos mecanismos de oxidação possíveis na eletrólise



Fonte: autoria própria

A escolha do eletrodo é fundamental nos processos de degradação em função da meta final. Se o objetivo é a completa degradação do poluente, tornam-se mais adequados os não-ativos, mais eficientes para a mineralização completa do contaminante. Se o objetivo for a

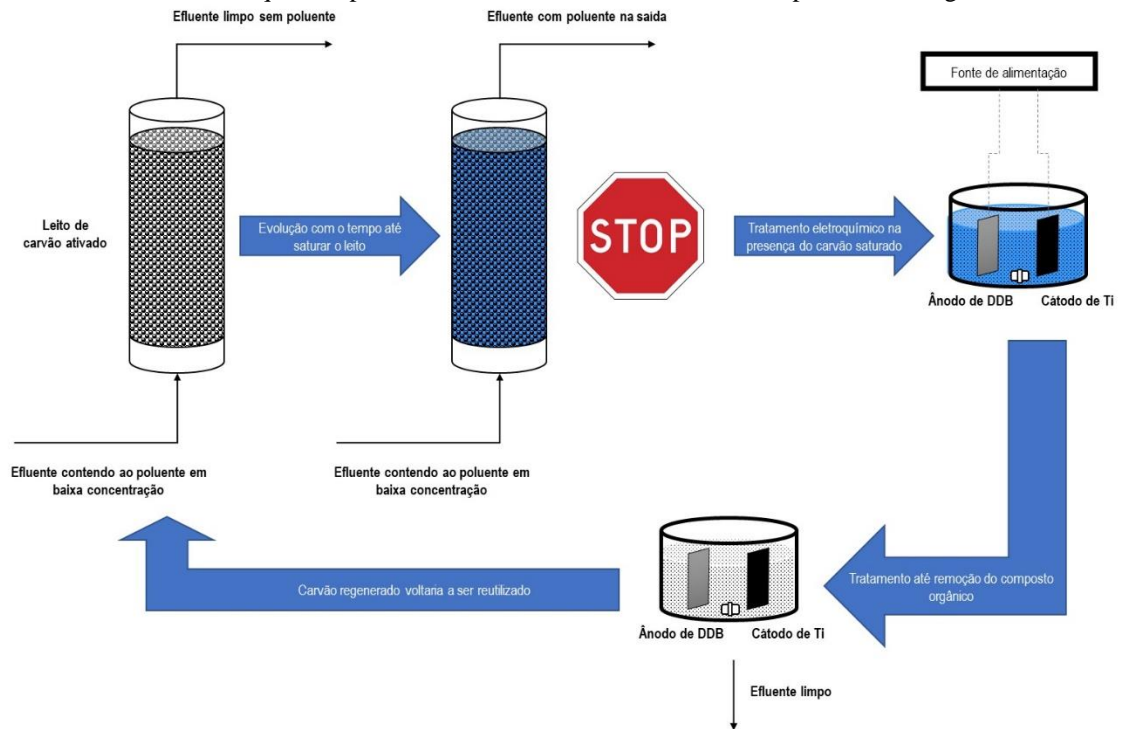
degradação parcial para gerar produtos de oxidação com maior biodegradabilidade, os eletrodos ativos poderiam se encaixar melhor.

Por seu alto poder oxidante e verificada eficácia para oxidar uma ampla gama de poluentes, o DDB é um dos materiais mais interessantes (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015). Suas principais vantagens são sua grande capacidade oxidativa, resistência térmica e química, a mais larga janela eletroquímica de todos os materiais eletródicos, especialmente para potenciais anódicos, baixas correntes capacitivas, reduzida tendência a formação de depósitos e estabilidade com o tempo (FREITAS et al., 2019). Estudos prévios têm demonstrado a alta eficácia do DDB para a completa combustão da cafeína (CHEN et al., 2015; INDERMUHLE et al., 2013), sendo desta forma o material anódico selecionado.

3.7. A estratégia combinando adsorção e regeneração eletroquímica para a remoção de poluentes emergentes

Como já foi colocado e evidenciado nas seções anteriores, os poluentes emergentes aparecem em concentrações da ordem de μg ou ng L^{-1} nos corpos hídricos. Isto repercute diretamente em uma baixa eficiência faradaica dos processos de eletrólise devido ao desenvolvimento massivo de reações secundárias ineficientes na remoção dos poluentes, como é o caso da evolução de oxigênio (RADJENOVIC; SEDLAK, 2015). Este comportamento é devido as limitações de transferência de massa, de grande importância nos processos eletroquímicos por se tratar de reações superficiais. Para tentar vencer esta limitação surge a possibilidade de uma etapa prévia de pré-concentração dos poluentes com ajuda de tecnologias como a adsorção sobre carvão. Com isto, o poluente se encontrará numa concentração muito mais elevada, facilitando-se o processo de oxidação eletroquímica para eliminá-lo e reutilizar novamente o carvão. Uma disposição esquemática desta estratégia é apresentada na Figura 9.

Figura 9. Esquema de um processo acoplado de adsorção com carvão ativado e regeneração eletroquímica para tratamento de efluente contendo um poluente emergente



Fonte: autoria própria.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta parte do trabalho descreve o ensaio inicial de dessorção da cafeína, feito no Laboratório de Degradação e Estabilização de Compostos (LABDEC) do Instituto de Química na Universidade de Brasília.

4.1. Reagentes utilizados

- Cafeína Anidra, P.A. $C_8H_{10}N_4O_2$ (Reagente Quimibrás Indústrias Químicas S.A.);
- Carvão ativado granular (BDH Chemicals Ltd., Poole Inglaterra);
- Cloreto de sódio NaCl, P.A (Dinâmica);
- Fosfato diácido de sódio monohidratado, $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ (MERCK);
- Fosfato ácido de sódio dinohidratado, $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (CARLO ERBA REAGENTS);
- Álcool metílico, CH_3OH .

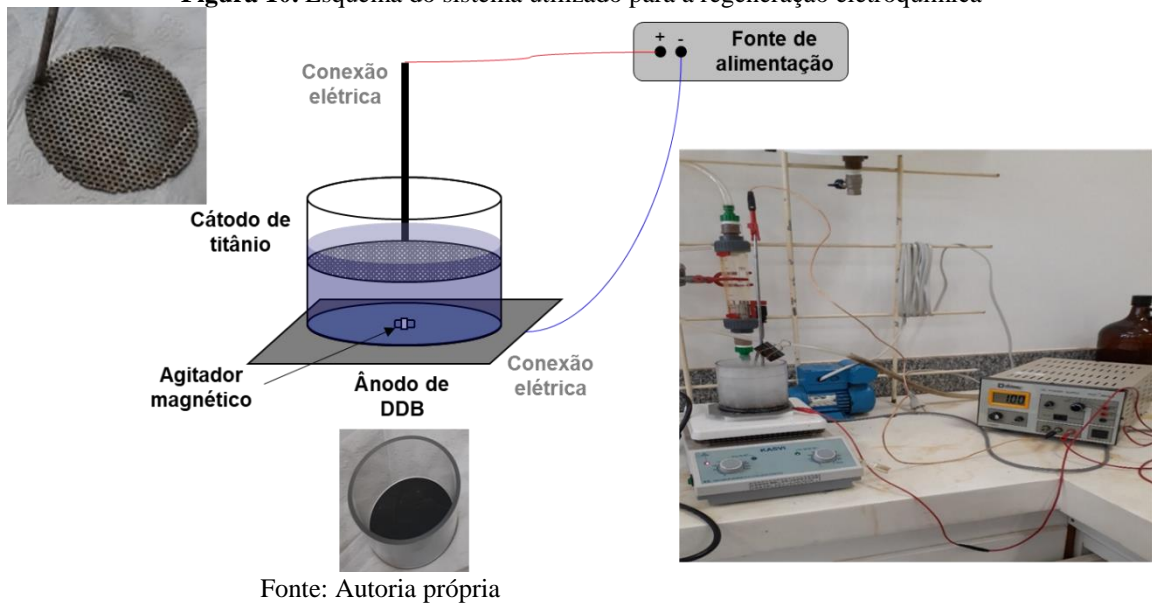
4.2. Procedimento experimental

4.2.1. Adsorção de cafeína no carvão ativado

Como foco no processo de regeneração eletroquímica do carvão saturado com cafeína, a primeira etapa foi a adsorção desta molécula sobre o CA. Para isto, preparou-se uma solução de 3 g L^{-1} de cafeína em um volume de 0,5 L. Em seguida, adicionou-se 1 g de CA e o sistema foi deixado sob agitação por um período de 24h para alcançar a condição de equilíbrio.

4.2.2. Regeneração/ degradação eletroquímica da cafeína

Passado as 24h, o agitador foi retirado e a solução de cafeína com o carvão ativado mineral foi filtrada. Desta, retiraram-se 10 mL para posterior análise da quantidade de cafeína remanescente com o intuito de quantificar a quantidade de soluto adsorvido. Paralelamente, preparou-se 0,5 L de uma solução de NaCl de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ que foi transferida ao reator de regeneração eletroquímica (esquema apresentado Figura 10). Em seguida, adicionou-se o carvão e se iniciou o processo de regeneração eletroquímica, aplicando-se diferentes densidades de corrente tal como detalhado na Tabela 2. Foram realizados 4 experimentos com diferentes níveis de corrente para estudar o efeito desta variável operativa no processo de regeneração (experimentos 1 a 4), bem como um segundo experimento de regeneração eletroquímica utilizando-se o carvão que havia sido previamente regenerado nas condições operativas do experimento 3, identificado como 3.1.

Figura 10. Esquema do sistema utilizado para a regeneração eletroquímica**Tabela 2.** Planejamento dos experimentos de regeneração eletroquímica

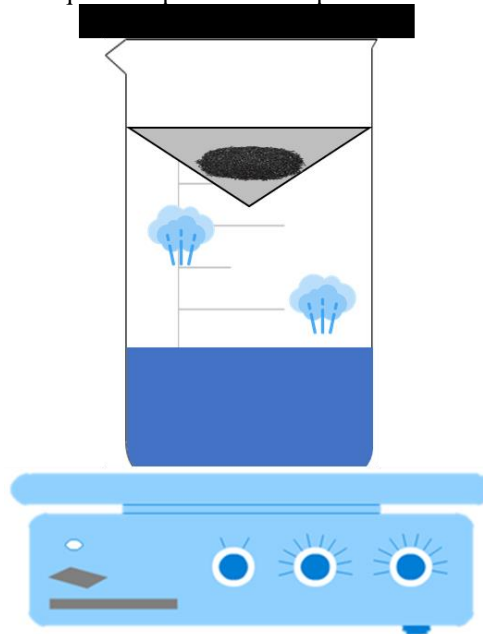
Experimento	Corrente (A)	Tempo (h)
1	0,15	2
2	0,5	4
3	0,75	4
3.1	0,75	4
4	1,0	3

Fonte: autoria própria.

4.2.3. Sistema de lavagem do carvão ativado regenerado

Após o processo de regeneração eletroquímica do experimento 3, foi possível realizar a lavagem do carvão ativado com a intenção de analisar a possibilidade de reutilização e verificar a modificação na capacidade de adsorção. Para isto, é necessário realizar uma etapa de lavagem prévia à adsorção para retirar os restos de sais e outros compostos que possam ter ficado retidos. Este processo se realizou mediante tratamento com vapor suspendendo o CA sobre o papel de filtro em contato com o béquer fechado contendo água fervendo. A Figura 11 apresenta de forma esquemática o procedimento.

Figura 11. Esquema experimental do procedimento de lavagem



Fonte: autoria própria

4.3. Método de análise

4.3.1. Cromatografia líquida de alta eficiência

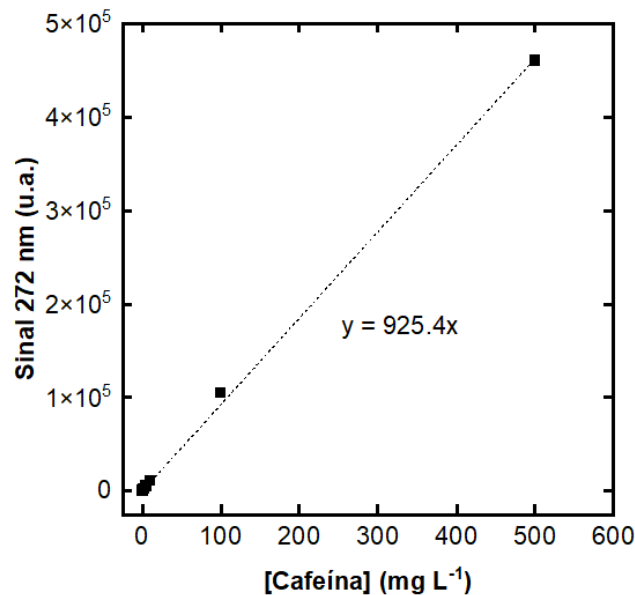
Para a quantificação da cafeína presente no efluente sintético foi usada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). É uma técnica que possibilita vantagens, como alta sensibilidade, eficiência, rapidez e grande especificidade, pois permite a quantificação de cada composto em apenas uma corrida cromatográfica (ALVES; BRAGAGNOLO, 2002).

A CLAE é um método eficiente na determinação de compostos orgânicos, principalmente, os que possuem baixa volatilidade, alta instabilidade térmica e polaridade (GRAZIELI; COLLINS, 2011). Dessa forma, a técnica tem como base a separação de componentes através da interação dos analitos presentes na fase móvel (solução aquosa ou orgânica) que circula através da fase estacionária (leito fixo de partículas funcionalizadas). Em função da afinidade dos analitos com os grupos funcionais da fase estacionária, estabelece-se a separação dos componentes que aparecem em tempos definidos na forma de finos picos cromatográficos (SILVA, 2016).

Neste estudo foi utilizado um cromatógrafo líquido da marca SHIMADZU LC-20AD equipado com um sistema de desgasificação dos solventes, bomba de alta performance, auto-amostrador, forno para controle de temperatura e colocação da coluna, detector de UV-VIS com arranjo de diodos e detector de índice de refração. A fase estacionária utilizada foi uma coluna

Shimadzu Shim-pack VP-ODS de 150 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro, com partículas de sílica funcionalizadas com grupos octildecilsilanos. A fase móvel foi escolhida de acordo com as recomendações do fabricante e estava formada por uma mistura de água e metanol 35:65 com ajuste do pH a um valor de 6,9 com ajuda de tampão fosfato ($\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$). A temperatura da coluna foi de 40 °C com um fluxo de 1 mL min⁻¹. O detector utilizado foi de UV-Vis, sendo monitorado o comprimento de onda de 272 nm, correspondente com um máximo de absorção específico da cafeína (NIST, 2020). A Figura 12 apresenta a correspondente curva de calibração.

Figura 12. Curva de calibração para a cafeína



Fonte: autoria própria

4.4. Projeto de uma unidade usando a técnica de regeneração eletroquímica

Para o projeto da unidade de regeneração eletroquímica foram traçados alguns pontos principais para que seu funcionamento seja viável, esses pontos são apresentados a seguir:

- Pesquisa na literatura, das concentrações típicas dos efluentes (reais), ou seja, rios, lagos, para quantificar a concentração de cafeína. Serão usados os dados coletados por Montagner, Vidal e Acayaba (2017);
- Estimar a capacidade de adsorção máxima do carvão. São necessários os dados correspondentes às isotermas de adsorção;
- Selecionar uma vazão operativa;

- Os três parâmetros anteriores permitirão projetar o sistema de adsorção;
- Com base nos dados experimentais deste estudo, projetar o sistema de regeneração eletroquímica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados correspondentes à sequência de experimentos descrita na seção de materiais e métodos. Inicia-se com a saturação do carvão, seguido do processo de regeneração eletroquímica em diferentes densidades de corrente para, finalmente, concluir com uma tentativa de reutilização do carvão após o primeiro ciclo regenerativo.

5.1. Saturação do carvão

Para cada um dos diferentes experimentos em que foi estudada a influência da densidade de corrente, saturou-se em uma solução de cafeína 3 g L^{-1} durante 24h. Quantificou-se então a concentração de cafeína no sobrenadante, o que com a ajuda de um balanço de massa simples permitiu estimar a capacidade de adsorção do carvão (equação 9, em que $[\text{cafeína}]_{\text{inicial}}$ é a concentração inicial de cafeína, $[\text{cafeína}]_{\text{final}}$ é a concentração de cafeína final transcorridas as 24h, V é o volume de solução, m_{CA} é a massa de carvão ativado e q a capacidade de adsorção), cujos valores se apresentam na Tabela 3.

$$q = \frac{([\text{cafeína}]_{\text{inicial}} - [\text{cafeína}]_{\text{final}})V}{m_{\text{CA}}} \quad (9)$$

Tabela 3. Quantidades adsorvidas de cafeína nos diferentes experimentos

Experimentos	q (g cafeína g⁻¹ CA)
1	0,266
2	0,275
3	0,257
4	0,291

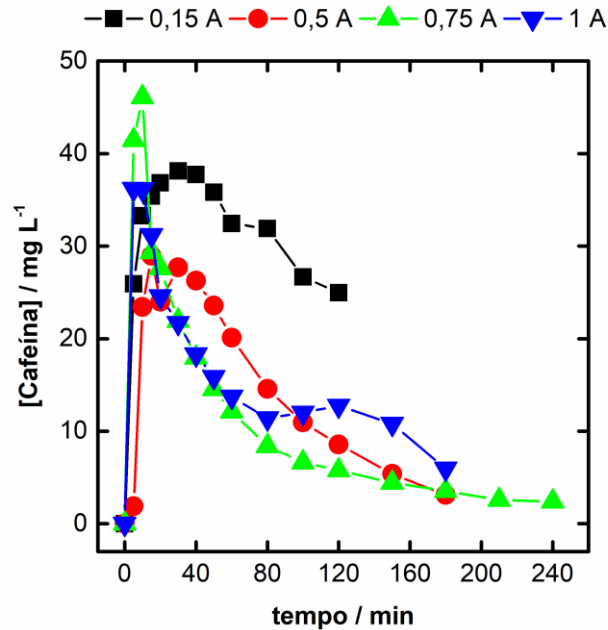
Fonte: autoria própria.

Considerando um valor médio, a capacidade de adsorção do CA proposto neste trabalho é de $0,272 \pm 0,014 \text{ g cafeína g}^{-1} \text{ CA}$.

5.2. Ensaio de regeneração eletroquímica

Uma vez alcançada a saturação do CA com cafeína, procedeu-se à realização dos ensaios de regeneração eletroquímica. Na Figura 13 são apresentados os perfis de concentração de cafeína dos experimentos 1 a 4 em função da densidade de corrente aplicada à eletrólise.

Figura 13. Diferentes concentrações de cafeína relacionadas com a variação do tempo.



Fonte: autoria própria

Em primeiro lugar, pode ser observado um perfil similar com independência da densidade de corrente aplicada. Nos tempos iniciais do processo, observa-se um aumento da concentração de cafeína até um determinado tempo, momento no qual a concentração de cafeína começa a decair. Nos instantes iniciais, o processo é controlado pela rápida e intensa dessorção da cafeína. Após alcançar o máximo, o processo passa a ser controlado pela degradação eletroquímica. Finalmente, nos instantes finais, a degradação se torna mais lenta devido à redução da concentração de cafeína com o controle mais intenso dos processos de transferência de massa (PANIZZA et al., 2001).

Para melhor entendimento dos resultados, propõe-se um modelo matemático empírico que combina uma equação empírica para o processo de dessorção (equação 10). A variação da concentração do adsorvente com o tempo pode ser estimada com a derivada da equação 10, apresentada na equação 11.

$$C = C_{\max} [1 - \exp(-k_d t)] \quad (10)$$

$$\frac{dC}{dt} = C_{\max} k_d [\exp(-k_d t)] \quad (11)$$

Por outro lado, para o processo de oxidação eletroquímica, será considerado uma cinética aparente de primeira ordem, correspondente aos processos de eletrólise controlados pelo transporte de massa (equação 12).

$$\frac{dC}{dt} = k_e C \quad (12)$$

Os parâmetros k_d e k_e são as constantes cinéticas dos processos de dessorção e eletrólise, respectivamente. O parâmetro $C_{\text{máx}}$ representa a concentração máxima que se alcançaria no seio da solução utilizada para o processo de dessorção. A variação total da concentração de soluto vem então representada pela equação 13.

$$\frac{dC}{dt} = C_{\text{máx}} k_d [\exp(-k_d t)] + k_e C \quad (13)$$

Por se tratar de uma equação diferencial ordinária de difícil resolução, optar-se-á por sua solução numérica mediante o método de incrementos finitos, transformando-se a equação 13 na equação 14.

$$C_{i+1} = C_i + \{C_i + C_{\text{máx}} k_d [\exp(-k_d t_i)] + k_e C_i\} \Delta t \quad (14)$$

A Figura 14 apresenta o ajuste dos dados experimentais. Como pode ser observado, o modelo ajusta razoavelmente aos dados experimentais, pelo que pode ser considerado que representa bem o comportamento do sistema. A Tabela 4 apresenta os valores dos parâmetros do modelo.

Tabela 4. Parâmetros de ajuste do modelo

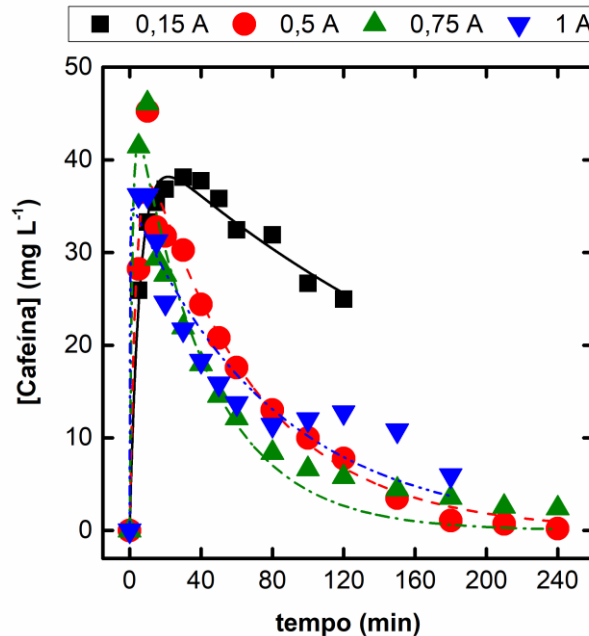
Experimentos	$C_{\text{máx}}$ (mg L ⁻¹)	k_d (min ⁻¹)	k_e (min ⁻¹)
1	41,5	0,177	0,0043
2	44,0	0,270	0,0162
3	45,8	0,676	0,0243
4	30,6	3,10	0,0126

Fonte: autoria própria.

Como pode ser observado, em termos de concentração máxima, os valores permanecem na faixa de 40-45 mg L⁻¹ com exceção do experimento 4, cujo valor é inferior. Isto, a princípio, pode ser entendido em função da maior corrente aplicada neste experimento, sobrepondo-se ao processo de dessorção, o que resultaria na aparente queda de $C_{\text{máx}}$. O valor da constante cinética de dessorção reflete melhor este efeito, com uma aceleração do processo conforme aumenta a

densidade de corrente. Finalmente, a cinética do processo de oxidação eletroquímica melhora com o aumento da corrente até o valor limite de 1 A. Neste caso, é provável que se favoreçam reações parasitas como a evolução de oxigênio que não contribuem à degradação da cafeína e regeneração do CA. Finalmente, cabe destacar que durante o tratamento a 1 A, observou-se a turvação da solução pela formação de finos de CA, muito provavelmente associado com a intensa atividade oxidativa e evolução de gás, o que pode danificar a estrutura do carvão ativado. Por este motivo, com base nos dados apresentados no modelo e o fato da degradação do CA observado a 1 A, escolheu-se como corrente mais adequada a correspondente a 0,75 A.

Figura 14. Ajuste dos dados experimentais ao modelo. As linhas se correspondem aos valores preditos pelo modelo representado na equação 14.

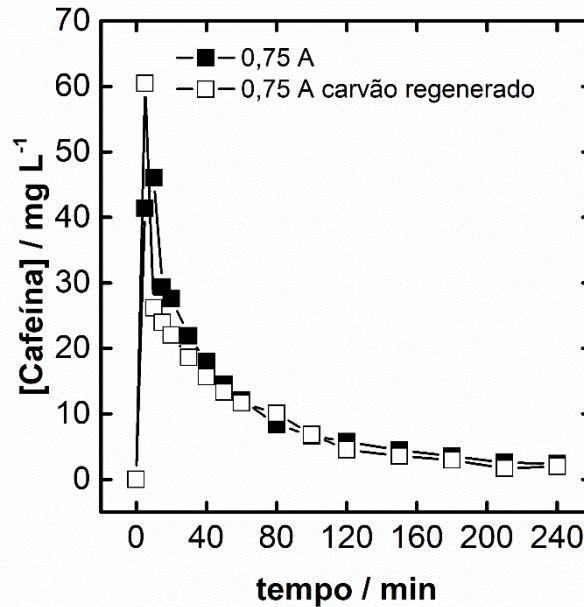


Fonte: autoria própria

5.3. Reutilização do carvão regenerado

Com o intuito de verificar a reutilização do carvão, fez-se um experimento de adsorção da cafeína após o processo de regeneração eletroquímica a 0,75 A e lavagem do carvão com vapor de água. O resultado correspondente à quantidade de cafeína adsorvida nesse caso é de 0,2369 g cafeína g⁻¹ de CA. Com isso, recuperou-se 92% da capacidade de adsorção do carvão, o que se constitui em um resultado muito promissor para continuar as pesquisas neste sentido, abordando a realização de mais ciclos operativos. A Figura 15 apresenta os resultados do processo de regeneração eletroquímica após o segundo ciclo de adsorção.

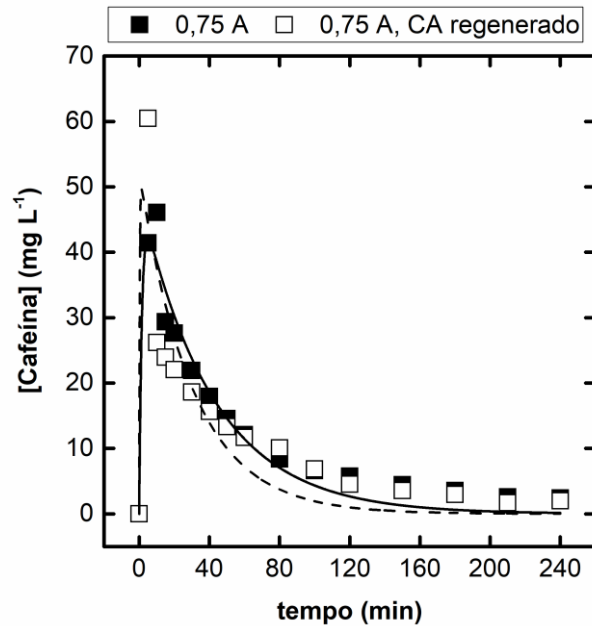
Figura 15. Comparação entre a regeneração eletroquímica do carvão virgem e o carvão regenerado.



Fonte: autoria própria

Como pode ser observado, o perfil da regeneração eletroquímica é muito similar para o carvão virgem e o carvão após submissão ao primeiro ciclo operativo, o que poderia ser um indicativo da manutenção da estrutura do carvão. Para melhor análise, a Figura 16 apresenta os perfis de ajuste e a Tabela 5 mostra os valores do modelo matemático. Apesar da aparente semelhança nos perfis, os parâmetros dos processos de dessorção e eletroquímicos variam notavelmente. Isto, de fato, pode indicar certa degradação do carvão, associada a uma dessorção mais acelerada, quiçá por uma estrutura do CA “mais aberta” que favorece este processo. Isto também tem seu reflexo na constante cinética aparente de degradação eletroquímica, com um aumento aproximado de 40% devido à maior concentração de cafeína no seio da solução, favorecendo-se assim os processos de transporte. É necessária a realização de mais experimentos para confirmar esta tendência, assim como análises morfológicas que verifiquem qualquer alteração estrutural do CA.

Figura 16. Ajuste dos dados experimentais ao modelo. As linhas se correspondem aos valores preditos pelo modelo representado na equação 14.



Fonte: autoria própria

Tabela 5. Parâmetros de ajuste do modelo (exp. 3.1 identifica o segundo ciclo de operação)

Experimentos	$C_{m\acute{a}x}$ (mg L ⁻¹)	k_d (min ⁻¹)	k_e (min ⁻¹)
3	45,8	0,676	0,0243
3.1	44,0	3,36	0,033

Fonte: autoria própria.

5.4. Pré-projeto de uma planta de regeneração eletroquímica

Segundo o trabalho apresentado por Montagner, Vidal e Acayaba (2017), a maior concentração de cafeína se encontra nas águas superficiais com um valor de 0,7535 mg L⁻¹. Suponhamos um cenário de captação de águas superficiais para o consumo humano em que a concentração encontrada de cafeína corresponda a esse valor. Essa água superficial será captada e utilizada para o consumo humano, pelo que será necessária a eficiente remoção da cafeína. Para isto, usaremos a tecnologia aqui proposta combinando o processo de adsorção para a retirada da cafeína das águas captadas e a regeneração eletroquímica para a recuperação do CA para novo ciclo.

Por se tratar de uma tecnologia ainda em estágio embrionário, o cenário de uso será na estação de tratamento de água de menor vazão do DF, Engenho das Lajes, cuja vazão de projeto é 7 L s⁻¹ (dado obtido de relatório da Adasa para processo de falta de água relatada

http://www.adasa.df.gov.br/images/storage/Subir/SEI_GDF_36356415_Relatorio_025_2020_FALTA_AGUA_ENGENHO_LAJES_V2.pdf). Para efeitos de projeto, consideraremos a situação com a maior concentração de cafeína, isto é, $0,7535 \text{ mg L}^{-1}$. Como aproximação para o projeto do leito de adsorção, suponhamos que a cafeína não aparecerá pelo efluente até a completa saturação do carvão.

Consideremos a capacidade de nosso CA, $0,257 \text{ g cafeína g}^{-1}$ de CA. Com base na vazão volumétrica, por dia (vazão diária de $604,8 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$), a quantidade de cafeína que precisa ser retida é de $455,7 \text{ g}$ diariamente. Tendo em vista a citada capacidade do CA, seriam necessários $1773,1 \text{ g}$ de CA. Estes no final do dia se encontrarão completamente saturados, sendo necessário o envio ao processo de regeneração. Com base na parte experimental do processo de regeneração, $0,5 \text{ L}$ de solução para regeneração por g de CA, são necessários $886,5 \text{ L}$ totais para o processo regenerativo. Para o ciclo completo do processo regenerativo se considerarão os seguintes tempos:

- 30 min para carregar o tanque eletroquímico onde ocorrerá a regeneração;
- 4 h do processo eletroquímico de regeneração;
- 30 min para transferir ao sistema de lavagem com vapor;
- 1 h do processo de lavagem do carvão com vapor;
- 30 min para levar o carvão de volta ao leito de adsorção;
- 1 h de parada técnica para lavagem interna do reator eletroquímico e do sistema de lavagem com vapor do carvão e preparação para um novo ciclo regenerativo.

A somatória totaliza 8 horas, permitindo então a realização de três ciclos operativos. Isto permitirá dividir a quantidade total de carvão em três e, da mesma forma, o volume necessário de solução eletrolítica, resultando então em $295,5 \text{ L}$.

Com base neste volume de solução, considerando o princípio de semelhança geométrica para garantirmos as mesmas condições hidrodinâmicas que, a princípio, poderiam garantir o mesmo regime de funcionamento que no reator em escala de bancada. Pode ser feito o escalonamento em função do volume, o fator geométrico (f_g) será a raiz cúbica da razão entre os volumes, tal como se apresenta na equação 15, em que o parâmetro V_2 representa o volume do novo reator e o volume V_1 do reator em escala de bancada.

$$f_g = \sqrt[3]{\frac{V_2}{V_1}} \quad (15)$$

O valor correspondente do fator geométrico é de 8,39. Com este fator geométrico podemos definir as novas dimensões do reator com base naquele de laboratório (Diâmetro = 100 mm; Altura = 64 mm). Os resultados estão dispostos na Tabela 6.

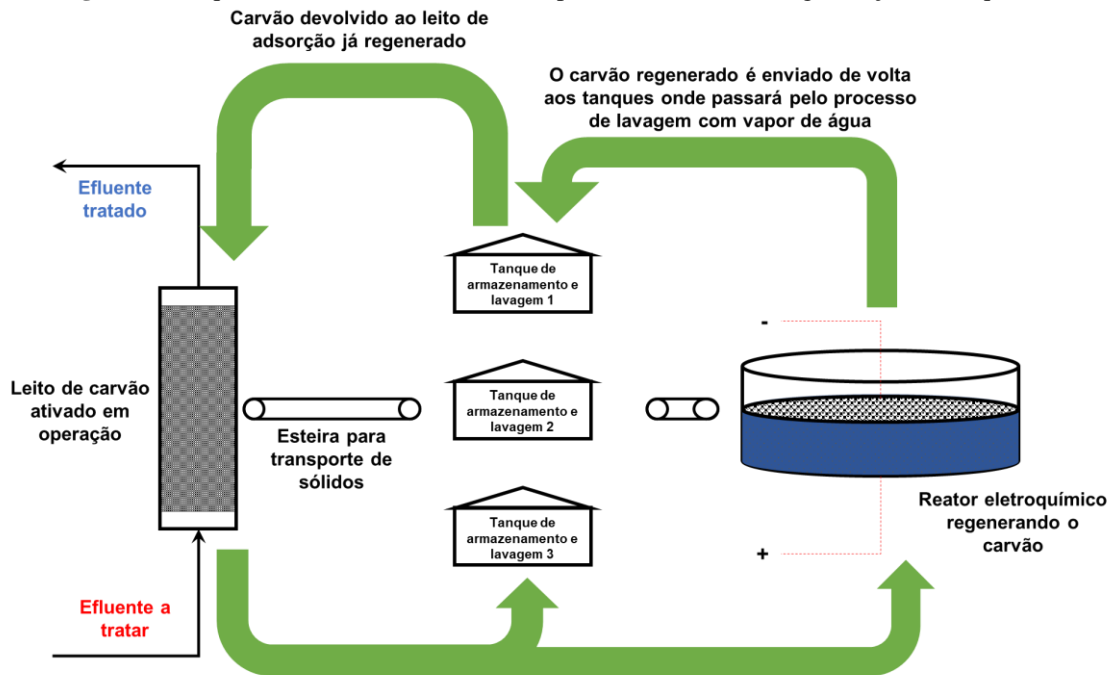
Tabela 6. Diâmetro e altura da unidade de regeneração eletroquímica

Capacidade do reator	Planta laboratorial	Planta industrial
Volume (m³)	0,5	295,5
Diâmetro (mm)	100	839
Altura (mm)	64	537

Fonte: autoria própria.

A Figura 17 apresenta um esquema do sistema operativo. Como pode ser observado, o efluente contaminado com o poluente passa pelo leito de adsorção, sendo este retido até a completa saturação do CA. O sistema foi projetado para esta saturação ser alcançada após 24 h de ciclo operativo. Em seguida, o CA é dividido em três bateladas, sendo uma delas enviada diretamente ao reator eletroquímico para iniciar o ciclo de regeneração. Completado este ciclo, o carvão é devolvido aos tanques de armazenamento e lavagem para passar por este último processo e ficar apto para o processo de adsorção. Em seguida, inicia-se o processo de regeneração da segunda batelada de carvão e, finalmente, da terceira batelada, sendo completado o ciclo de regeneração de três etapas proposto. O carvão é então devolvido ao leito de adsorção e o CA que estava no leito de adsorção entra agora no ciclo de regeneração.

Figura 17. Esquema do sistema de tratamento por carvão ativado e regeneração eletroquímica



Após saturação do leito, o carvão é enviado aos tanques de armazenamento com exceção da primeira carga que é enviada diretamente ao reator de regeneração

Fonte: autoria própria.

6. CONCLUSÕES

Esse trabalho buscou evidenciar a importância do tratamento de poluentes emergentes, com foco na cafeína, pois além de possuir baixa biodegradabilidade, os tratamentos convencionais de esgoto não conseguem retirá-la totalmente dos recursos hídricos. Diversas técnicas para eliminar esses contaminantes são testadas atualmente, como a adsorção combinada com processos oxidativos avançados.

Dessa forma, foi feito um ensaio inicial experimental que mostrou resultados positivos com o uso do carvão ativado para o tratamento do adsorbato, além de uma recuperação de 90% de sua capacidade em um segundo ciclo de operação. O estudo feito também possibilitou a análise de diferentes correntes e tempos de dessorção/regeneração, do qual notou-se que a densidade de corrente de 0,75 A foi suficiente para obter-se resultados satisfatórios.

O uso do eletrodo de diamante dopado com boro foi muito vantajoso, pois, por meio do radical hidroxila nas reações de oxidação eletroquímica, conseguiu degradar a cafeína em larga escala. Comprovada a eficácia desse eletrodo, alguns parâmetros como intensidade da corrente elétrica, tempo de regeneração, quantidade de material adsorvente utilizado, precisam ser escolhidos com atenção para evitar elevados gastos de energia ou perda do material carbonáceo.

Com base no ensaio inicial e em dados presentes na literatura, foi realizado uma pré-planta de regeneração eletroquímica para tratamento do efluente de Engenho das Lajes que com mais estudos e pesquisas, de acordo com os resultados de bancada, será possível aplicar a técnica em efluentes reais.

7. RECOMENDAÇÕES

Diante de todo o resultado deste trabalho, como perspectiva futura, queremos continuar os ensaios de adsorção/ regeneração eletroquímica em novos ciclos operativos para avaliar a capacidade do carvão ativado, além da degradação de compostos orgânicos, no qual, apresentaram resultados promissores nesse estudo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, A. B.; BRAGAGNOLO, N. Determinação simultânea de teobromina , teofilina e cafeína em chás por cromatografia líquida de alta eficiência. v. 38, p. 237–243, 2002.

ARANDA SALDANA, M. D. **Extração de Cafeína, Trigonelina e Acido Clorogenico dos Graos de Café com CO2 Supercrítico.**1997. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade estadual de campinas, São Paulo, 1997.

BENTES, V. L. I. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS A BASE DE FOSFATOS DE FERRO SUPTADOS EM CARVÕES ATIVADOS DE RESÍDUOS DE CAROÇOS DE AÇAÍ E DO ENDOCARPO DE TUCUMÃ PARA APLICAÇÃO AMBIENTAL.** 2017. [s.l.] Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2017.

CAMARGO, M. C. R. Caffeine daily intake from dietary sources in Brazil. **Food Additives and Contaminants**, v. 16, n. 2, p. 79–87, jan. 1999.

CASTRO, C. S. DE. **Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso.** 2009. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CHEN, T.-S. et al. Anodic degradation of caffeine under different operating conditions. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 24, p. 800, 2015.

CRAWFORD, C. B.; QUINN, B. The interactions of microplastics and chemical pollutants. In: **Microplastic Pollutants**. [s.l.] Elsevier, p. 131–157, 2017.

DA SILVEIRA, E. Contaminação emergente. **Revista Fapesp**, v. 230, n. Z, p. 70–71, 2015.

DO, A.; FRAGA, C. **Valorização de matérias primas residuais: geração de adsorventes e catalisadores.**2013. [s.l.] Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

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

EPA. **Contaminants of Emerging Concern including Pharmaceuticals and Personal Care Products**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>>. Acesso em: 15 jan. 2021.

EVGENIDOU, E. N.; KONSTANTINOU, I. K.; LAMBROPOULOU, D. A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. **Science of The Total Environment**, v. 505, p. 905–926, fev. 2015.

FRANÇOIS, L. L. et al. Remoção de cafeína por adsorção em carvão ativado. **Scientia Cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 64–68, 2016.

FREITAS, J. M. et al. Boron Doped Diamond Electrodes in Flow-Based Systems. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 190, 3 abr. 2019.

GRAZIELI, C.; COLLINS, C. H. APLICAÇÕES DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA PARA O ESTUDO DE POLUENTES ORGÂNICOS EMERGENTES. v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011.

HU, H.; XU, K. Physicochemical technologies for HRP and risk control. In: REN, H.; ZHANG, X. (Eds.). **High-Risk Pollutants in Wastewater**. [s.l.] Elsevier, p. 169–207, 2020.

INDERMUHLE, C. et al. Degradation of caffeine by conductive diamond electrochemical oxidation. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 1720–1725, nov. 2013.

KHAN, J. A.; SAYED, M.; KHAN, S.; SHAH, N. S.; DIONYSIOU, D. D.; BOCZKAJ, G. I. Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater. **Elsevier**, p. 299–365, 2020.

LEANDRO-SILVA, E. et al. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 2, 2020.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. et al. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13362, 2015.

MCBEATH, S. T.; WILKINSON, D. P.; GRAHAM, N. J. D. Application of boron-doped diamond electrodes for the anodic oxidation of pesticide micropollutants in a water treatment process: a critical review. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 5, n. 12, p. 2090–2107, 2019.

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

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 11 jul. 2017.

MOROSI, S.; DEL RE, E.; MARTINELLI, A. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Elsevier**, v. 36, n. 3, p. 159–175, 2013.

NASCIMENTO, R. F. DO ET AL. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Editora Ufc, 2014.

NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (aleuritesfordii), resíduo do processo de produção de óleo. 2012**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Tecnologia ambiental) - Faculdade de Gestão e tecnologia ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do sul, 2012.

NIST. **Caffeine**. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C58082>

&Mask=100>. Acesso em: 2 jun. 2020.

PANIZZA, M. et al. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 507, n. 1–2, p. 206–214, 2001.

PANIZZA, M. Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants. In: COMNINELLIS, C.; CHEN, G. (Eds.). . **Electrochemistry for the Environment**. New York, NY: Springer New York, p. 25–54, 2010.

RADJENOVIC, J.; SEDLAK, D. L. Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 19, p. 11292–11302, out. 2015.

RIGUETO, C. V. T. et al. Alternative techniques for caffeine removal from wastewater: An overview of opportunities and challenges. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, p. 101231, jun. 2020.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications**. [s.l.] Academic Press 1999, 1998.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Introduction. In: ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. (Eds.). . **Adsorption by Powders and Porous Solids**. [s.l.] Elsevier, p. 1–26, 1999.

SABZEHMEIDANI, M. M. et al. Carbon based materials: a review of adsorbents for inorganic and organic compounds. **Materials Advances**, v. 2, n. 2, p. 598–627, 2021.

SANCHEZ, W.; EGEA, E. Health and environmental risks associated with emerging pollutants and novel green processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 7, p. 6085–6086, 8 mar. 2018.

SHAFEEYAN, M. S. et al. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 2, p. 143–151, 2010.

SILVA, J. A. DA. **Determinação de cafeína em águas superficiais como indicador de contaminação por esgoto doméstico**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Química) - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, Ponta Grossa, 2016.

VERLICCHI, P.; AL AUKIDY, M.; ZAMBELLO, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. **Science of The Total Environment**, v. 429, p. 123–155, jul. 2012.

WANG, R. et al. Caffeine Improves the Performance and Thermal Stability of Perovskite Solar Cells. **Joule**, v. 3, n. 6, p. 1464–1477, jun. 2019.

ZHANG, C. et al. Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 455–467, jul. 2013.

ZHANG, H.; YE, L.; ZHONG, H. Regeneration of phenol-saturated activated carbon in an electrochemical reactor. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 77, n. 11, p. 1246–1250, nov. 2002.

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

ZHOU, W. et al. Electrochemical regeneration of carbon-based adsorbents: a review of regeneration mechanisms, reactors, and future prospects. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 5, p. 100083, mar. 2021.

ZHUO, N. et al. Adsorption of three selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) onto MIL-101(Cr)/natural polymer composite beads. **Separation and Purification Technology**, v. 177, p. 272–280, abr. 2017.