

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA

FACULTAD DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS QUÍMICAS

RODRIGO DE MELLO

Análise da combinação das tecnologias de adsorção em carvão ativo granular e oxidação eletroquímica para o tratamento de efluentes contaminados com benzeno

Análisis de la combinación de tecnologías de adsorción en carbón activo granular y oxidación electroquímica para el tratamiento de efluentes contaminados con benceno

Orientadores: **PROF. DR. ARTUR DE JESUS MOTHEO**

PROF. DR. MANUEL ANDRÉS RODRIGO RODRIGO

São Carlos – SP

2023

RODRIGO DE MELLO

Análise da combinação das tecnologias de adsorção em carvão ativo granular e oxidação eletroquímica para o tratamento de efluentes contaminados com benzeno

Análisis de la combinación de tecnologías de adsorción en carbón activo granular y oxidación electroquímica para el tratamiento de efluentes contaminados con benceno

Versão original

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Doutor em Ciências – Programa de Química (área de concentração: Físico-Química). Memoria presentada a la Universidad de Castilla-La Mancha para optar al grado de Doctor por la Universidad de Castilla-La Mancha – Programa de Ingeniería Química y Ambiental (Mención Doctorado Internacional).

Orientadores: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

Prof. Dr. Manuel Andrés Rodrigo Rodrigo

São Carlos – SP

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

De Mello, Rodrigo

Análise da combinação das tecnologias de adsorção em carvão ativo granular e oxidação eletroquímica para o tratamento de efluentes contaminados com benzeno / Rodrigo De Mello. — São Carlos, 2022.
206 f.

Tese (Doutorado em Físico-Química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2022.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

Coorientador: Prof. Dr. Manuel Andres Rodrigo Rodrigo

1. Oxidação eletroquímica. 2. Compostos orgânicos voláteis. 3. Adsorção. 4. Produtos de valor agregado. 5. Combinação de tecnologias. I. Título.



DEDICATÓRIA

*Dedico esta tese aos meus pais, Célio e Célia e a
meu querido companheiro Jadiel.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de fazer um agradecimento especial aos meus pais, Célio e Célia, por todo carinho, amor e dedicação que me ofereceram durante toda a minha vida. Além de compartilharem comigo ensinamentos e valores que colaboraram para que eu fosse a pessoa que sou hoje.

Da mesma forma, agradeço especialmente ao Jadiel, meu companheiro há quase 10 anos e que, desde que nos conhecemos, sempre me incentivou em direção à carreira acadêmica. Por isso, agradeço por ser minha inspiração profissional e por ter uma grande influência para a realização do meu Mestrado e Doutorado.

Agradeço aos meus orientadores de Tese, Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo e Prof. Dr. Manuel Andrés Rodrigo. A Artur por ter disponibilizado tanto tempo e confiança, me abrindo portas para expandir tanto minhas relações interpessoais como conhecimento. Igualmente, a Manolo por depositar tanta confiança, pelo aprendizado e colaboração excepcional para o desenvolvimento desse trabalho.

À Prof. Dr.^a Cristina Sáez pela colaboração e participação ativa no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso pelo acolhimento no início do desenvolvimento desta Tese e por ter disponibilizado a infraestrutura da Embrapa Instrumentação – São Carlos.

Aos amigos que participaram dessa caminhada, compartilhando tantos momentos de diversão e intempéries inerentes da vida. Em especial, agradeço a Renan, Giuliana, Giovana, Marília, Paulo, Danielle, Aline, Paula, Mireya, Ângela, Júlia, Andrea, Pilar e Rafael por terem me permitido disfrutar da sua companhia.

Aos companheiros de trabalho, tanto no Laboratório de Eletroquímica Interfacial e Ambiental como no Laboratorio de Ingeniería Electroquímica y Medioambiental. Em especial aos técnicos destes dois laboratórios pelo auxílio indispensável para o bom desenvolvimento do trabalho de todos os membros, Douglas Miwa e Concepción Carranza Cabezas.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação e para o desenvolvimento desse trabalho, seja por meio de discussões de resultados ou por disponibilizar recursos para sua realização.

Às agências de fomento, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelas bolsas concedidas no país e no exterior (Processos n. 2018/16308-8 e 2020/03052-5), e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pela bolsa concedida no início do desenvolvimento desse projeto. Além do apoio financeiro do Governo Espanhol e da União Europeia por meio do projeto de pesquisa PID2019-107271RB-I00 concedido por meio do programa Unión Europea Next Generation EU/PRTR.

Finalmente agradeço àqueles que tive a oportunidade de conhecer, compartilhar alguns momentos e que participaram direta ou indiretamente de minha vida durante esses anos de atividade acadêmica

EPÍGRAFE

*“Presentemente eu posso me considerar um sujeito de sorte
Porque apesar de muito moço, me sinto são e salvo e forte”*

Antônio Carlos Belchior

RESUMO

DE MELLO, R. **Análise da combinação das tecnologias de adsorção em carvão ativo granular e oxidação eletroquímica para o tratamento de efluentes contaminados com benzeno.** 2023. 206 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Universidade de Castilla-La Mancha, 2023.

Diversas classes de contaminantes emergentes (CEs), poluentes sobre os quais não se tem completo conhecimento a respeito de seus efeitos ao ambiente e aos seres humanos, já foram detectadas em corpos hídricos. Paralelamente, nos últimos anos houve um aumento na preocupação da contaminação do ar atmosférico, sendo os compostos orgânicos voláteis (COVs) os principais contaminantes. É importante ressaltar que os CEs estão presentes no ambiente em baixas concentrações e que os métodos convencionais de tratamento utilizados nas estações municipais de tratamento de águas residuais não são capazes de removê-los completamente. Dentre os métodos alternativos, houve um crescente avanço nos métodos eletroquímicos. No entanto, sua eficiência decresce quando a concentração dos contaminantes é baixa devido a limitações de transferência de massa. Por esse motivo, nessa tese foi abordada a combinação das tecnologias de adsorção e oxidação eletroquímica para a remoção de contaminantes presentes em soluções aquosas e correntes gasosas. Primeiramente, avaliou-se o tratamento eletroquímico do antibiótico tetraciclina e do benzeno, tolueno e xileno, exemplos de COVs, em meio metanólico, uma vez que este é utilizado para dessorver o contaminante da superfície de carvão ativado granular (CAG). Diferentes eletrodos foram utilizados para avaliar a eficiência do processo de tratamento eletroquímico: os eletrodos do tipo mistura de óxidos metálicos, conhecido comercialmente como DSA[®], e ânodos de diamante dopado com boro (DDB) na presença de diferentes eletrólitos-suporte (NaCl e H₂SO₄). Em seguida, foi avaliada a combinação da tecnologia de adsorção e oxidação eletroquímica no tratamento de um grande volume de solução contendo uma baixa concentração de benzeno. Finalmente, uma corrente de gás contaminada por benzeno foi produzida para avaliação da combinação das técnicas mencionadas no seu tratamento. Na oxidação eletroquímica do antibiótico usado como molécula de prova, o DSA[®] apresentou uma eficiência superior em meio metanólico e NaCl em comparação com o DDB, com mais de 90% de remoção após 10 minutos de experimento. Já no caso do uso de H₂SO₄ como eletrólito-suporte em meio metanólico, o DDB teve uma maior remoção do contaminante. Em relação ao tratamento eletroquímico do benzeno, tolueno e xileno, o fator mais interessante foi a formação de substâncias de valor agregado quando o tratamento foi realizado em meio metanólico, sendo o DDB mais eficiente que o DSA[®]. No tratamento combinando adsorção e oxidação eletroquímica, a possibilidade de recuperação do CAG foi avaliada e foi observado que uma etapa de secagem do material é necessária para que sua capacidade de adsorção se mantenha constante. Além disso, considerando-se a sustentabilidade do sistema, a análise de reutilização do metanol tratado após o ciclo de adsorção/dessorção foi analisada e foi possível observar que sua reutilização em 3 ciclos diminuiu menos de 10% na capacidade de adsorção do CAG. Finalmente, o tratamento tanto de soluções aquosas como correntes de ar contaminadas por benzeno se mostrou vantajoso mediante a combinação das técnicas de adsorção e oxidação eletroquímica em meio metanólico em virtude da alta concentração do benzeno após a etapa de dessorção e ao anisol, substância de alto valor agregado, gerado durante o tratamento eletroquímico e sua produção ser proporcional à concentração inicial do benzeno. Dessa forma, essa tese contribuiu para um novo ponto de vista, que pode ajudar a mudar o paradigma do tratamento de efluentes por meio de técnicas de eletro-refinaria.

Palavras-chave: oxidação eletroquímica; adsorção; compostos orgânicos voláteis; produtos de valor agregado; combinação de tecnologias.

RESUMEN

DE MELLO, R. **Análisis de la combinación de tecnologías de adsorción en carbón activo granular y oxidación electroquímica para el tratamiento de efluentes contaminados con benceno.** 2023. 206 f. Tesis (Doctorado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidad de São Paulo, Universidad de Castilla-La Mancha, 2023.

Ya se han descubierto varias clases de contaminantes emergentes (CEs) en los cuerpos de agua, es decir, contaminantes cuyos efectos sobre el medio ambiente y los seres humanos aún no se conocen por completo. Al mismo tiempo, la preocupación por la contaminación del aire atmosférico ha aumentado en los últimos años, siendo los compuestos orgánicos volátiles (COVs) los principales contaminantes. Es importante enfatizar que los CEs están presentes en el medio ambiente en bajas concentraciones y que los métodos de tratamiento convencionales utilizados en las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales no son capaces de eliminarlos por completo. Entre los métodos alternativos, los procesos electroquímicos están ganando terreno. Sin embargo, su eficiencia disminuye cuando la concentración de contaminantes es baja debido a las limitaciones de transferencia de masa. Por esta razón, esta tesis abordó la combinación de tecnologías de adsorción y oxidación electroquímica para la remoción de contaminantes en soluciones acuosas y corrientes de gas. En primer lugar, se evaluó el tratamiento electroquímico del antibiótico tetraciclina y el benceno, tolueno y xileno, ejemplos de COVs, en medio metanólico, ya que se lo utiliza para desorber los contaminantes adsorbidos en la superficie del carbón activado granular (CAG). Para evaluar la eficiencia del proceso de tratamiento electroquímico se utilizaron diferentes electrodos: los electrodos de óxido metálico mixto, comercialmente conocidos como DSA[®], y los ánodos de diamante dopado con boro (DDB) en presencia de diferentes electrólitos de soporte (NaCl y H₂SO₄). Posteriormente, se evaluó la combinación de tecnologías de adsorción y oxidación electroquímica en el tratamiento de un gran volumen de una solución con baja concentración de benceno. Finalmente, se generó una corriente de gas contaminada con benceno para evaluar la combinación de las técnicas anteriores en su tratamiento. En la oxidación electroquímica del antibiótico utilizado como molécula sonda, el DSA[®] en medio metanólico y NaCl mostró una eficiencia superior al DDB, con una remoción de más del 90% después de 10 minutos de experimento. Cuando se utilizó H₂SO₄ como electrolito de soporte en medio metanólico, el DDB mostró una mayor remoción del contaminante. En el tratamiento electroquímico de benceno, tolueno y xileno, el factor más interesante fue la formación de sustancias de valor agregado cuando el tratamiento se realizó en metanol, donde DDB fue más eficiente que DSA[®]. En el tratamiento que combina adsorción y oxidación electroquímica se evaluó la posibilidad de recuperar CAG y se encontró que era necesaria una etapa de secado del material para que su capacidad de adsorción se mantuviera constante. Además, en cuanto a la sostenibilidad del sistema, se analizó la reutilización del metanol tratado después del ciclo de adsorción/desorción y se encontró que la reutilización en 3 ciclos redujo la capacidad de adsorción del CAG en menos del 10%. Finalmente, el tratamiento de soluciones acuosas y corrientes de aire contaminadas con benceno mediante la combinación de técnicas de adsorción y oxidación electroquímica en metanol demostró ser beneficioso porque la concentración de benceno después de la etapa de desorción es alta y se produce anisol, una sustancia de alto valor agregado, durante el tratamiento electroquímico y su producción es proporcional a la concentración inicial de benceno. De esta forma, esta tesis ha contribuido a un nuevo punto de vista que puede ayudar a cambiar el paradigma del tratamiento de aguas residuales mediante técnicas de electrorrefinería.

Palabras clave: oxidación electroquímica; adsorción; compuestos orgánicos volátiles; productos de valor agregado; combinación de tecnologías.

ABSTRACT

DE MELLO, R. **Analysis of the combination of adsorption technologies on granular activated carbon and electrochemical oxidation for the treatment of benzene-contaminated effluents.** 2023. 206 f. Thesis (Doctoral) – São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, University of Castilla-La Mancha, 2023.

Several classes of emerging contaminants (ECs) have already been discovered in water bodies, i.e., contaminants about whose effects on the environment and on humans are not yet fully understood. At the same time, concern about atmospheric air pollution has increased in recent years, with volatile organic compounds (VOCs) being the main contaminants. It is important to emphasize that ECs are present in the environment at low concentrations and that conventional treatment methods used in municipal wastewater treatment plants are not capable of removing them completely. Among the alternative methods, electrochemical processes are gaining ground. However, their efficiency decreases when the concentration of pollutants is low due to mass transfer limitations. For this reason, this thesis addressed the combination of adsorption and electrochemical oxidation technologies for the removal of pollutants in aqueous solutions and gas streams. First, the electrochemical treatment of the antibiotic tetracycline and benzene, toluene and xylene, examples of VOCs, in methanol medium was assessed, as it is used to desorb the pollutants adsorbed on the surface of granular activated carbon (GAC). Different electrodes were used to assess the efficiency of the electrochemical treatment process: the electrodes made of mixed metal oxide, commercially known as DSA[®], and anodes made of boron-doped diamond (BDD) in the presence of different supporting electrolytes (NaCl and H₂SO₄). Subsequently, the combination of adsorption and electrochemical oxidation technologies was assessed in the treatment of a large volume of a solution with a low benzene concentration. Finally, a gas stream contaminated with benzene was generated to assess the combination of the above techniques in its treatment. In the electrochemical oxidation of the antibiotic used as probe molecule, DSA[®] in methanol and NaCl medium showed superior efficiency compared to BDD, with a removal of more than 90% after 10 minutes of experiment. When H₂SO₄ was used as the supporting electrolyte in methanol medium, the BDD showed greater removal of the contaminant. In the electrochemical treatment of benzene, toluene and xylene, the most interesting factor was the formation of value-added substances when the treatment was carried out in methanol, where BDD was more efficient than DSA[®]. In the treatment combining adsorption and electrochemical oxidation, the possibility of recovering GAC was evaluated and it was found that a drying step of the material was necessary for its adsorption capacity to remain constant. In addition, with regard to the sustainability of the system, the reuse of the treated methanol after the adsorption/desorption cycle was analyzed and it was found that the reuse after 3 cycles reduced the adsorption capacity of the GAC by less than 10%. Finally, the treatment of both aqueous solutions and air streams contaminated with benzene by combining adsorption and electrochemical oxidation techniques in methanol proved to be beneficial because the benzene concentration after the desorption step is high and anisole, a high added-value substance, is produced during the electrochemical treatment and its production is proportional to the initial benzene concentration. In this way, this thesis has contributed to a new point of view that can help to change the paradigm of wastewater treatment by electrorefinery techniques.

Keywords: electrochemical oxidation; adsorption; volatile organic compounds; value-added products; combination of technologies.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1** – Três maneiras de usar CA como eletrodo: ligado com um ligante, leito fixo e fluidizado.....41
- Figura 1.2** – CA usado como adsorvente e para promover sítios catalíticos para a oxidação eletroquímica mediada.....42
- Figura 1.3** – Metanol usado para regenerar o CA e regeneração do metanol eletroquimicamente.44
- Figura 3.1** – Célula eletroquímica de fluxo do tipo filtro-prensa de compartimento único. I: Limitadores de borracha Viton®; II: Eletrodos DSA® (a) e Si/DDB (b); III: Limitadores de borracha Viton® próximos ao eletrodo; IV: Espaçadores de Teflon®; V: Cátodo; VI: Janela de quartzo.92
- Figura 3.2** – Célula eletroquímica de fluxo do tipo filtro-prensa de compartimento único. I: Cátodo; II: Eletrodo Nb/DDB; III: Espaçadores/seladores de monômero de etileno propileno dieno.92
- Figura 3.3** – Esquema de instalação de eletro-oxidação. (1) reservatório, (2) bomba peristáltica, (3) coluna trocadora de calor, (4) célula eletroquímica de fluxo de filtro prensa com DSA® ou Si/DDB como ânodo e placa de titânio como cátodo, (5) fonte de corrente, (6) tanque de hexano líquido.....94
- Figure 3.4** – Configuração experimental: (1) reservatório de 50 L; (2) bomba peristáltica; (3) trocador de calor; (4) coluna de adsorção; (5) reservatório de 1 L; (6) célula de fluxo de filtro-prensa contendo um Nb/DDB; (7) fonte de alimentação; (8) frasco com hexano; (9) válvulas.95
- Figure 3.5** – Configuração experimental para as etapas de adsorção, dessorção e tratamento eletroquímico. (1) frasco de vidro com benzeno; (2) rotâmetro de entrada; (3) coluna de adsorção preenchida com CAG; (3') coluna de adsorção preenchida com CAG saturado com benzeno; (4) rotâmetro de saída; (5) reservatório com metanol limpo; (5') reservatório com solução de benzeno altamente concentrada; (6) célula eletroquímica de fluxo de filtro prensa; (7) fonte de alimentação. Símbolo da seringa: pontos de coleta de amostras.97
- Figure 3.6** – Configuração experimental para o sistema de absorção simultâneo ao tratamento eletroquímico. (1) compressor de ar; (2) rotâmetro de entrada; (3) frasco de vidro com benzeno;

(4) reservatório; (5) rotâmetro de saída; (6) bomba peristáltica; (7) trocador de calor; (8) célula eletroquímica de fluxo de filtro prensa; (9) fonte de alimentação. 97

Figura 4.1 – Voltamogramas cíclicos para (a) eletrodos DSA[®] e (b) Nb/DDB com diferentes eletrólitos: (1) metanol/NaCl; (2) metanol/NaCl com 100 mg L⁻¹ de TeC; (3) metanol/H₂SO₄; e (4) metanol/H₂SO₄ com 100 mg L⁻¹ de TeC. Eletrodo auxiliar: placa de Ti para DSA[®] e aço inoxidável para Nb/DDB; Eletrodo de referência: Ag/AgCl. Taxa de varredura: 50 mV s⁻¹. 109

Figura 4.2 – Remoção eletroquímica de TeC (100 mg L⁻¹) em função da carga elétrica instantânea aplicada de soluções de (■) 100% metanol, (○) 97,5% metanol + 2,5% água, (▲) 100% água como solvente e o (Δ) decréscimo teórico. Ânodo: (a) DSA[®] e (b) Nb/DDB. Eletrólito-suporte: NaCl 0,050 mol L⁻¹. Densidade de corrente aplicada: 10 mA cm⁻². Inserção: análise cinética considerando-se uma reação de pseudo-primeira ordem..... 110

Figura 4.3 – Concentração de oxidantes produzidos durante a eletrólise em metanol (●, ■) e meio aquoso (○, □) utilizando DSA[®] (quadrado) e Nb/DDB (círculo). Eletrólito: NaCl 0,050 mol L⁻¹..... 112

Figura 4.4 – Remoção eletroquímica de TeC (100 mg L⁻¹) em função da carga instantânea aplicada de soluções metanólicas 100% utilizando DSA[®] (a) e Nb/DDB (b) como ânodo. Eletrólito-suporte: H₂SO₄ 0,017 mol L⁻¹. Densidade de corrente aplicada: 10 mA cm⁻². Inset: análise cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem. 113

Figura 4.5 – Cromatogramas das amostras coletadas durante a eletrólise de TeC em (a) 100% metanol e (b) 97,5% metanol + 2,5% H₂O e (c) 100% H₂O. Ânodo: Nb/DDB. Eletrólito-suporte: NaCl 0,050 mol L⁻¹. 115

Figura 4.6 – Área de pico dos intermediários detectados em função do tempo de eletrólise de (○) 100% de metanol (DSA[®]), (●) 97,5% de metanol + 2,5% de água (DSA[®]), (Δ) 100% de água (DSA[®]) e (▲) soluções 100% de água (Nb/DDB) contendo TeC. Eletrólito-suporte: NaCl 0,050 mol L⁻¹..... 116

Figura 4.7 – Cromatogramas das amostras coletadas durante a eletrólise de TeC em (a) 100% metanol e (b) 97,5% metanol + 2,5% H₂O e (c) 100% H₂O. Ânodo: DSA[®]. Eletrólito-suporte: NaCl 0,050 mol L⁻¹. 117

Figura 4.8 – Espectros de FTIR obtidos para as amostras inicial (a) e final (b) da oxidação eletroquímica do metanol puro usando DSA[®]. Eletrólito-suporte: NaCl 0,050 mol L⁻¹. 118

- Figura 4.9** – Espectros UV-vis para oxidação eletroquímica de metanol puro usando DSA[®]. Amostras retiradas em (1) 0, (2) 10, (3) 30, (4) 60, (5) 90, (6) 120, (7) 180 e (8) 240 min... 119
- Figura 4.10** – Cromatogramas das amostras coletadas durante a oxidação eletroquímica de metanol puro usando DSA[®]. Eletrólito-suporte: NaCl 0,050 mol L⁻¹. (a) detector UV e (b) detector RID. 119
- Figura 5.1** – Cromatograma obtido pelo método descrito no Capítulo 2. I – Benzeno (300 mg L⁻¹); II – Tolueno (300 mg L⁻¹); III – Xileno (300 mg L⁻¹); IV – Anisol (100 mg L⁻¹); V – 2-metilanisol (100 mg L⁻¹); VI – 4-metilanisol (100 mg L⁻¹); VII – 2,4 e/ou 2,5 dimetilanisol (100 mg L⁻¹); VIII - 1-(metoximetil)-4-metilbenzeno (100 mg L⁻¹). 131
- Figura 5.2** – Decaimento da concentração em função da carga instantânea aplicada (eixo superior) e tempo (eixo inferior) de soluções de contaminantes individuais (a e b) e ternárias (c) em água (linha sólida) e metanol (linha tracejada) usando eletrodos (a) DSA[®] e (b) Si/DDB. (■,□) benzeno; (●,○) tolueno; (▲,△) xileno. Em (c) DSA[®]: símbolos preenchidos e Si/DDB (símbolos vazios). Eletrólito-suporte: 0,050 mol L⁻¹ H₂SO₄. Densidade de corrente: 30 mA cm⁻². 131
- Figura 5.3** – Análise cinética assumindo uma reação de pseudo-primeira ordem para a oxidação eletroquímica de soluções contendo apenas um contaminante usando (a) DSA[®] ou (b) DDB e a mistura ternária usando (c) DSA[®] ou (d) Si/DDB. (■,□) benzeno; (●,○) tolueno; (▲,△) xileno. Meio aquoso (símbolos cheios) ou meio metanólico (símbolos vazios). Eletrólito-suporte: 50 mmol L⁻¹ H₂SO₄. Densidade de corrente: 30 mA cm⁻². 132
- Figura 5.4** – Valores iniciais (■) e finais (■) medidos (a) e normalizados (b) e porcentagens de remoção (●, eixo direito) de COT na oxidação eletroquímica de BTX e suas misturas ternárias com DSA[®] e DDB em meio aquoso para uma carga elétrica aplicada de 1,32 Ah L⁻¹. Eletrólito: 0,050 mol L⁻¹ H₂SO₄. 134
- Figura 5.5** – Valores iniciais (■) e finais (■) teóricos (a) e normalizados (b) e porcentagens de remoção (●, eixo direito) de COT na oxidação eletroquímica de BTX e suas misturas ternárias com DSA[®] e DDB em meio metanólico para uma carga elétrica aplicada de 1,32 Ah L⁻¹. Eletrólito: 0,050 mol L⁻¹ H₂SO₄. 135
- Figura 5.6** – Concentração de substâncias de valor agregado produzidas a partir de soluções em meio metanólico durante a oxidação eletroquímica de (a) benzeno, (b) tolueno, (c) xileno e (d) a solução ternária. (+) anisol, (×) 2-metilanisol, (*) 4-metilanisol (◆) 1-(metoximetil)-4-

metilbenzeno, (\diamond) 2,4 e 2,5 dimetilanisol. Ânodo: DSA[®] (linha tracejada) e DDB (linha contínua). Eletrólito-suporte: 0,050 mol L⁻¹ H₂SO₄. Densidade de corrente: 30 mA cm⁻².... 137

Figura 5.7 – Concentração de substâncias de valor agregado produzidas a partir de soluções em meio metanólico durante a oxidação eletroquímica de (a) benzeno, (b e c) tolueno e (d e e) xileno em diferentes concentrações iniciais: (\blacksquare) 100 mg L⁻¹, (\blacktriangle) 500 mg L⁻¹ e (\blacklozenge) 1.000 mg L⁻¹. Ânodo: Si/DDB. Eletrólito-suporte: 0,050 mol L⁻¹ H₂SO₄. Densidade de corrente: 30 mA cm⁻². 139

Figura 5.8 – Rotas de produção de substâncias de valor agregado e para a degradação de BTX. 140

Figura 6.1 – Decaimento da concentração de benzeno da solução aquosa (a), concentração de benzeno na fase gasosa (volatilizada) (b) e massa de benzeno adsorvida em CAG (c) durante o teste de adsorção em soluções aquosas com diferentes quantidades de CAG: (\blacksquare -) 0,010 g, (\bullet -) 0,025 g, (\blacktriangle -) 0,050 g, (\blacklozenge -) 0,075 g, (\square -) 0,100 g, (\circ -) 0,250 g e (Δ -) 0,500 g. T = 25 °C. 149

Figura 6.2 – Concentração de benzeno durante os testes de adsorção em soluções metanólicas com diferentes quantidades de CAG: (\blacksquare -) 0,010 g, (\bullet -) 0,025 g, (\blacktriangle -) 0,050 g, (\blacklozenge -) 0,075 g, (\square -) 0,100 g, (\circ -) 0,250 g e (Δ -) 0,500 g. T = 25 °C 149

Figura 6.3 – Relação entre a concentração de benzeno nas fases líquida e gasosa durante os experimentos isotérmicos realizados com água (\circ) e metanol (\blacksquare). 149

Figura 6.4 – (a) Isotermas de adsorção de benzeno em água (\bullet) e em metanol (\blacksquare) obtidas a 25 °C e dados ajustados pelos modelos de Langmuir (linha tracejada) e Freundlich (linha contínua). (b) Dessorção de benzeno (b) em 0,030 L de metanol de diferentes quantidades de CAG: (\blacksquare -) 0,010 g, (\bullet -) 0,025 g, (\blacktriangle -) 0,050 g, (\blacklozenge -) 0,075 g, (\square -) 0,100 g, (\circ -) 0,250 g e (Δ -) 0,500 g. Eixo esquerdo: concentração de benzeno em metanol (linha contínua) e; eixo direito: massa de benzeno restante no CAG (linha tracejada). 150

Figura 6.5 – Determinação do pH do ponto de carga zero pelo método de desvio de pH.... 152

Figure 6.6. – Adsorção (a e c) de 50 L de solução contendo 100 mg L⁻¹ de benzeno em CAG e dessorção (b e d) com 1 L de metanol em ciclos: (\bullet -) ciclo 1; (\blacksquare -) ciclo 2 e; (\blacktriangle -) ciclo 3. Em (c) e (d), CAG foi aquecido após a etapa de dessorção. 153

Figura 6.7 – (a) Decaimento da concentração de benzeno e (b) análise cinética durante a eletrólise de (○) 50 L de uma solução aquosa contendo 100 mg L ⁻¹ de benzeno e de (■) 1 L de solução metanólica contendo 3.500 mg L ⁻¹ de benzeno. Densidade de corrente: 50 mA cm ⁻² . Eletrólito-suporte: 0,050 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	154
Figura 6.8 – Valores calculados de remoção de COT durante a oxidação eletroquímica de benzeno em soluções aquosas (●) e metanólicas (■) e valores medidos de COT em água (○). Densidade de corrente: 50 mA cm ⁻² . Eletrólito-suporte: 0,050 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	155
Figura 6.9 – Principais subprodutos detectados e quantificados durante a eletrólise do benzeno em soluções metanólicas: (□) anisol, (○) dimetil maleato e (Δ) ácido oxálico. Densidade de corrente: 50 mA cm ⁻² . Eletrólito-suporte: 0,050 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	156
Figura 6.10 – Alterações na quantidade de benzeno durante (a) etapa de adsorção (massa de benzeno adsorvida em CAG), e (b) etapa de dessorção (massa de benzeno dessorvida, Δ) e tratamento eletroquímico. (●) Experimento I e (▲) Experimento II. Densidade de corrente: 50 mA cm ⁻² . Eletrólito-suporte: 0,050 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	157
Figura 7.1 – Isotermas de adsorção de benzeno em fase gasosa (quadrado) e em metanol (círculo) em CAG obtido a 25 °C. Dados ajustados pelos modelos de Langmuir (linha tracejada) e Freundlich (linha contínua).....	167
Figura 7.2 – Evolução do benzeno em função do tempo na corrente gasosa na entrada e na saída da coluna de adsorção. (a) Concentração do benzeno na vazão de (■, □) 6,0 L h ⁻¹ ; (●, ○) 12,0 L h ⁻¹ ; (▲, Δ) 18,0 L h ⁻¹ ; (b) vazão mássica (linha contínua) 6,0 L h ⁻¹ ; (linha tracejada) 12,0 L h ⁻¹ ; (linha pontilhada) 18,0 L h ⁻¹ ; (símbolos preenchidos e linha cinza) vazão de gás na entrada; (símbolos vazios e linha preta) vazão de gás na saída.....	168
Figura 7.3 – Concentração de benzeno (a) e perda na capacidade de adsorção de CAG (b) durante os ciclos de adsorção e dessorção com metanol limpo (ciclos 1, 2 e 3) e tratado (4, 5, 6 e 7).....	170
Figura 7.4 – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) distribuições de tamanho de poro correspondentes de (●) CAG novo e (○) usado. Linha em (a): dessorção.	171
Figura 7.5 – Decaimento da concentração de benzeno (a) e análise cinética durante o tratamento eletroquímico das soluções obtidas após os ciclos 3, 4 e 5. Densidade de corrente: 50 mA cm ⁻² . Eletrólito-suporte: 0,050 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ . Ânodo: Si/DDB.	172

Figura 7.6 – Concentração de substâncias de valor agregado produzidas durante o tratamento eletroquímico de benzeno em meio metanólico após dessorção nos ciclos 3 (■), 4 (●) e 5 (▲). Anisol (a) e maleato de dimetilo (b). 172

Figura 7.7 – Ácidos carboxílicos detectados durante a eletrólise das soluções obtidas após a dessorção no ciclo 3 (barras pretas), 4 (cinza escuro) e 5 (cinza claro). (a) ácido oxálico; (b) ácido malônico; (c) ácido succínico..... 173

Figura 7.8 – Remoção teórica de COT durante o tratamento eletroquímico de soluções metanólicas obtidas após a dessorção dos ciclos 3 (■), 4 (●) e 5(▲)..... 174

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Potenciais padrão (E^0) para a formação eletroquímica de metanol e outros produtos a partir do metano.	37
Tabela 1.2 – Adsorção em CA usado como pós tratamento.	45
Tabela 1.3 – Uso do CA como eletrodo e adsorvente simultaneamente.	49
Tabela 1.4 – Uso do CA como catalisadores químicos heterogêneos em processos eletroquímicos.	54
Tabela 3.1 – Equações não lineares para os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich.	99
Tabela 4.1 – Constantes cinéticas de primeira ordem para a eletrólise de TeC em soluções aquosas ou metanólicas.	115
Tabela 5.1 – Constantes cinéticas* e porcentagem de remoção para a eletrólise de COVs..	133
Tabela 5.2 – Percentual de produtos de valor agregado obtidos da oxidação eletroquímica de BTX em relação à quantidade de poluente removido.	138
Tabela 6.1 – Parâmetros determinados para os modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de benzeno em CAG a partir de soluções aquosas. $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$	151
Tabela 7.1 – Parâmetros determinados para os modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de benzeno (fase gasosa) em CAG. $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$	167
Tabela 7.2 – Valores teóricos e experimentais para o benzeno no sistema.	169

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- ATR – Reflexão total atenuada
- BTX – Benzeno, Tolueno e Xileno
- CA – Carvão ativado
- CAG – Carvão ativado granular
- CCMDs – Células a combustível de metanol direto
- CEs – Contaminantes emergentes
- CG – Cromatografia gasosa
- CGMS – Cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas
- CLAE – Cromatografia líquida de alta eficiência
- COD – Carbono orgânico dissolvido
- COT – Carbono orgânico total
- COV – Compostos orgânicos voláteis
- DBO – Demanda bioquímica de oxigênio
- DDB – Diamante dopado com boro
- DQO – Demanda química de oxigênio
- DSA[®] - Ânodo dimensionalmente estável (tradução do inglês *Dimensionally Stable Anode*)
- E^0 – Potencial padrão de redução
- FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
- MOM – Mistura de óxidos metálicos
- NHE – Eletrodo normal de hidrogênio
- PEOAs – Processos eletroquímicos oxidativos avançados
- POAs – Processos oxidativos avançados
- SCE – Eletrodo de cloreto de mercúrio (I) saturado (tradução do inglês *Saturated Calomel Electrode*)
- SDS – Dodecil sulfato de sódio
- TeC – Cloridrato de tetraciclina

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	31
1.1. Processos de tratamento alternativos	34
1.2. Oxidação anódica em soluções diluídas.....	34
1.3. Metanol na eletroquímica	36
1.4. Tratamento de contaminantes em meio metanólico – uma nova abordagem	38
1.5. Uso combinado de tecnologias de adsorção e tratamento eletroquímico.....	40
<i>1.5.1. Uso de CA como adsorvente e eletrodo simultaneamente.....</i>	<i>47</i>
<i>1.5.2. Promovendo o desempenho do CA como catalisador químico heterogêneo em processos eletroquímicos.....</i>	<i>53</i>
<i>1.5.3. Uso do metanol em processos de adsorção e oxidação eletroquímica combinados.....</i>	<i>60</i>
1.6. Considerações gerais	62
1.7. Bibliografia	63
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (PORTUGUÊS)	77
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL (ESPAÑOL)	81
CHAPTER 2: OBJECTIVES AND EXPERIMENTAL PLANNING (ENGLISH)	85
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	89
3.1. Eletrodos e células eletroquímicas	91
3.2. Reagentes e soluções.....	91
3.3. Configuração experimental	93
<i>3.3.1. Sistema de tratamento eletroquímico com DSA[®], Si/DDB e Nb/DDB.....</i>	<i>93</i>

3.3.2. Sistema de tratamento combinando adsorção e oxidação eletroquímica para soluções aquosas.....	94
3.3.3. Sistema de tratamento combinando adsorção e oxidação eletroquímica para correntes gasosas	96
3.3.4. Sistema de tratamento de absorção simultâneo ao tratamento eletroquímico	98
3.3.5. Testes de adsorção/dessorção	98
3.4. Técnicas analíticas	99
3.4.1. Voltametria cíclica	99
3.4.2. Adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição do tamanho dos poros do CAG	100
3.4.3. Análises cromatográficas.....	100
3.4.3.1. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	100
3.4.3.2. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas	101
3.4.4. Carbono orgânico total.....	101
3.4.5. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	102
3.4.6. Quantificação dos oxidantes totais.....	102
3.5. Parâmetros eletroquímicos	103
3.5.1. Carga elétrica aplicada por unidade de volume tratado.....	103
3.5.2. Densidade de corrente.....	103
3.5.3. Consumo elétrico por unidade de volume tratado	103
3.6. Bibliografia.....	103

CAPÍTULO 4: TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DA TETRACICLINA EM MEIO METANÓLICO

105

4.1. Resultados e discussão	108
4.1.1. Oxidação eletroquímica da tetraciclina.....	108
4.1.2. Análise cinética da degradação eletroquímica da tetraciclina.....	114
4.1.3. Efeito da eletrólise do metanol	118

4.2. Considerações gerais	120
4.3. Bibliografia	120
CAPÍTULO 5: TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DO BENZENO, TOLUENO E XILENO EM MEIO METANÓLICO	127
5.1. Resultados e discussão	130
5.1.1. <i>Oxidação eletroquímica de compostos orgânicos voláteis</i>	130
5.1.2. <i>Mudança de ponto de vista: da destruição à conversão</i>	136
5.2. Considerações gerais	141
5.3. Bibliografia	141
CAPÍTULO 6: COMBINAÇÃO DE TÉCNICAS DE ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA NO TRATAMENTO DE SOLUÇÕES CONTAMINADAS POR BENZENO	145
6.1. Resultados e discussão	148
6.1.1. <i>Testes de adsorção</i>	148
6.1.2. <i>Análise dos ciclos de adsorção/dessorção</i>	152
6.1.3. <i>Remoção eletroquímica</i>	153
6.2. Considerações gerais	157
6.3. Bibliografia	158
CAPÍTULO 7: TRATAMENTO ELETROQUÍMICO COMBINADO À ADSORÇÃO DE BENZENO A PARTIR DE CORRENTES GASOSAS	163
7.1. Resultados e discussão	166
7.1.1. <i>Testes de adsorção</i>	166
7.1.2. <i>Avaliação do balanço de massa</i>	167
7.1.3. <i>Ensaio de recuperação do carvão ativado granular</i>	169
7.1.4. <i>Tratamento das soluções metanólicas obtidas após a dessorção</i>	171
7.2. Considerações gerais	174

7.3. Bibliografia.....	175
CAPÍTULO 8: CONSIDERAÇÕES FINAIS (PORTUGUÊS).....	185
CAPITULO 8: CONSIDERACIONES FINALES (ESPAÑOL).....	191
CHAPTER 8: FINAL CONSIDERATIONS (ENGLISH)	197
PRODUÇÃO CIENTÍFICA RELACIONADA COM ESTA TESE.....	203

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O presente capítulo foi baseado nos seguintes documentos:

Rodrigo de Mello; William Santacruz; Artur J. Motheo; Manuel A. Rodrigo. *Methanol as solvent for preconcentration of contaminants and electrochemical treatment*. In: The Future of Methanol. (To be published).

Rodrigo de Mello; Artur J. Motheo; Cristina Sáez; Manuel A. Rodrigo. *Recent progress in combination of activated carbon adsorption and electrolyses for the treatment of wastes*. Current Opinion in Electrochemistry (2022), **36**, 101167.

O crescimento demográfico e o avanço tecnológico apresentam grandes impactos no meio ambiente. Como por exemplo, recursos naturais estão se tornando cada vez mais escassos com o passar dos anos. A recente urbanização provoca o desmatamento, impactando seriamente no aumento da temperatura da Terra. A qualidade da água é uma das maiores preocupações recentes, uma vez que a água é um recurso natural essencial para a vida e continuamente vem sendo ameaçada pela contaminação química. Com o desenvolvimento de novas técnicas de detecção de contaminantes, novos poluentes vêm sendo detectados frequentemente em águas de abastecimento. Essas substâncias são conhecidas como Contaminantes Emergentes (CEs), por se tratarem de novos ou desconhecidos compostos ou por seus efeitos no ambiente e na saúde dos seres vivos serem desconhecidos [1]. Diferentes classes de contaminantes podem ser encontrados, como por exemplo microplásticos, produtos farmacêuticos, surfactantes, produtos de higiene e cuidados pessoais, pesticidas, plastificantes e aditivos alimentícios [2]. CEs podem entrar nos ambientes aquáticos de diferentes maneiras e seu impacto no ambiente depende de diversos fatores que incluem a natureza do contaminante e as técnicas de gerenciamento de resíduos nos níveis pessoal, populacional, governamental e industrial [3]. As atividades antropogênicas são um exemplo clássico de fonte de contaminação de água, seja pelo uso excessivo de pesticidas, herbicidas e outros produtos agrícolas que colaboram com a contaminação de aquíferos e águas subterrâneas por meio de processos de percolação dos contaminantes pelo solo; pela indústria de refino e mineração que liberam toneladas de gases para a atmosfera; pelo descarte de efluentes contaminados diretamente em rios e lagos, bem como de esgoto doméstico não tratados [4,5].

Em um levantamento [6] realizado pelo Ministério da Saúde do Brasil com a colaboração de um comitê investigativo formado pela Repórter Brasil, Agência Pública e a organização suíça *Public Eye*, foi revelada a presença de um coquetel contendo 27 pesticidas nas águas de abastecimento em cerca de 25% dos municípios brasileiros em testes realizados entre os anos de 2014 a 2017. Vale ressaltar que esse valor pode ser ainda maior devido à falta de monitoramento por muitas estações de tratamento de água e que 21 desses pesticidas são proibidos na União Europeia em consequência dos riscos à saúde dos seres humanos e ao meio ambiente. Além disso, a preocupação é ainda maior, pois a combinação de diferentes compostos pode aumentar sua toxicidade e provocar efeitos desconhecidos [7,8]. A presença dessas substâncias em água tratada ocorre, pois os tratamentos convencionais em estações municipais

de tratamento de águas residuais não são eficientes para sua completa remoção [9,10]. Nesse caso, geralmente são empregadas tecnologias de separação físicas, que retiram partículas sólidas, e tratamento biológico, que apresentam baixa eficiência frente a presença de contaminantes pouco biodegradáveis e inadequação para diversos tipos de efluentes [11].

1.1. Processos de tratamento alternativos

Nesse ínterim, métodos de tratamento alternativos vêm sendo desenvolvidos pela comunidade científica com o objetivo de preencher essa lacuna. As técnicas de adsorção surgiram como uma opção de baixo custo e capaz de tratar diferentes classes de CEs [12–16]. No entanto, esta tecnologia é classificada como não destrutiva, uma vez que os contaminantes são apenas retidos sobre a superfície de um material adsorvente, originando em um novo desafio, que consiste em sua eliminação ou transformação em substâncias menos tóxicas. Um grupo de tecnologias conhecido como Processos Oxidativos Avançados (POAs) [17,18] surgiu como métodos alternativos muito eficientes para a completa destruição de compostos orgânicos recalcitrantes pela produção de radicais hidroxila (OH^\bullet), que possuem um alto poder oxidante com um potencial padrão de redução (E^0) de 2,72 V/SCE [19].

Um exemplo comum desse tipo de tecnologia são os processos Fenton, que envolvem a produção ou adição de H_2O_2 a eletrólitos contendo Fe^{2+} , e podem ser combinados com eletricidade (eletro-Fenton) e radiação eletromagnética (foto-Fenton ou fotoeletro-Fenton) [20–22]. Os processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs) vêm se sobressaindo nas últimas décadas, uma vez que apresentam diversas vantagens frente aos demais métodos. Como por exemplo, pode-se destacar a alta eficácia na mineralização de compostos orgânicos refratários, fácil manuseio pela simplicidade dos equipamentos necessários, a adição de reagentes químicos é limitada ou desnecessária, não produz efluentes residuais, seguro porque pode ser realizado à temperatura e pressão ambiente e também podem ser realizados usando fontes de energia renováveis [23–25]. Entre os PEOAs, os processos de oxidação anódica e os processos de eletrocoagulação são os mais populares [23,26–36].

1.2. Oxidação anódica em soluções diluídas

Apesar de a oxidação anódica possibilitar a completa mineralização de diferentes classes de contaminantes orgânicos, os processos de oxidação eletroquímica são afetados por diversos fatores que vão desde a natureza do anodo utilizado a variáveis operacionais [19]. Uma

das principais limitações para a utilização da oxidação anódica no tratamento de efluentes diz respeito à baixa eficiência quando a concentração dos contaminantes é baixa [37], como é o caso de águas subterrâneas e de superfície contaminadas por CEs.

A baixa eficiência da oxidação anódica em soluções contendo contaminantes em baixas concentrações é consequência das limitações de transporte de massa, uma vez que esse processo ocorre de forma direta ou mediada por radicais gerados eletroquimicamente [38]. De acordo com o modelo proposto por Cañizares et al. [38] para concentrações de contaminante abaixo de uma concentração limite, a eficiência de corrente instantânea reduz linearmente. Além disso, pode ser explicada devido à remoção de poluentes orgânicos geralmente seguir uma cinética de pseudo-primeira ordem [19], permitindo que a constante cinética (k) seja obtida a partir da Equação 1.1. Considerando-se que se trata de um processo eletroquímico, ou seja, em função da carga elétrica aplicada, a Equação 1.1 pode ser convertida para a Equação 1.2, onde k_q corresponde à constante de velocidade relacionada à carga (q). Nesse caso, é fácil de observar que um determinado percentual de remoção consumirá a mesma carga, independente da concentração inicial (c_0). Por exemplo, para reduzir 90% de um contaminante cuja $c_0 = 1.000 \text{ mg L}^{-1}$ ou $c_0 = 1 \text{ mg L}^{-1}$, a mesma carga será necessária. No entanto, no primeiro caso, a eficiência de remoção por unidade de carga será muito superior uma vez que serão removidos 900 mg L^{-1} , enquanto que na menor concentração a remoção será de apenas $0,90 \text{ mg L}^{-1}$.

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_t}\right) = kt \quad (1.1)$$

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_q}\right) = k_q q \quad (1.2)$$

onde c_t e c_q correspondem à concentração no tempo t e carga q , respectivamente.

Considerando-se este contexto, é interessante realizar uma etapa de pré concentração dos contaminantes com o intuito de melhorar a eficiência do processo eletroquímico. Diferentes estratégias podem ser aplicadas, como por exemplo eletrocoagulação [39] e a integração da eletrodialise com oxidação eletroquímica [40]. Nesse trabalho, foi proposta a estratégia de combinar o tradicional processo de adsorção, no qual a dessorção do contaminante utilizando um solvente orgânico adequado gera uma solução altamente concentrada, nesse caso, o metanol

mostrou-se muito eficiente. Por esse motivo, é importante compreender o comportamento do solvente utilizado durante processos eletroquímicos, o que será abordado na seção seguinte.

1.3. Metanol na eletroquímica

O metanol é um líquido incolor, neutro com um odor alcoólico leve e polar em condições ambientais e apresenta ponto de ebulição e congelamento de 64.6 °C e -97.6 °C, respectivamente. Devido a sua miscibilidade com água e outros solventes orgânicos, o metanol é largamente utilizado na indústria química como solvente [41,42] e na produção de diversos outros materiais [43]. Sua produção industrial se dá pela reação entre gases de síntese (H_2 , CO e CO_2) gerados a partir de combustíveis fósseis (Equação 1.3).



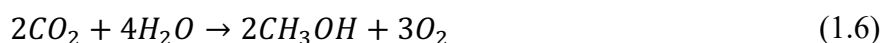
Metanol tem uma grande capacidade de geração de energia e pode ser utilizado como combustível renovável. Devido sua produção industrial ser dependente de combustíveis fósseis, essa abordagem acaba se tornando contraditória [44]. Nesse contexto, a eletroquímica é uma alternativa bastante viável para a síntese de metanol de forma renovável, uma vez que os processos eletroquímicos podem operar em condições amenas de temperatura e pressão, além de consumir gases presentes na atmosfera que contribuem para o efeito estufa (CO_2 ou metano, por exemplo). Li et al. [45] discutem as três possíveis rotas para a conversão eletroquímica do CO_2 em metanol. Na primeira delas (Equações 1.4 e 1.5), H_2 é gerado a partir da eletrólise da água que, em seguida, reage com o CO_2 capturado para sua conversão em metanol. A segunda rota envolve a redução do CO_2 no cátodo (Equação 1.6), sendo convertido diretamente em metanol. Na terceira rota (Equações 1.7 e 1.8), gases de síntese são gerados pela co-eletrólise de CO_2 e H_2O , que na segunda etapa são utilizados para a síntese do metanol. De acordo com os autores, uma vez que a primeira rota apresenta uma maior maturidade técnica, econômica e escala de produção, é mais vantajosa e espera-se que seja uma rota comercial para a síntese de metanol nos próximos anos.



Tabela 1.1 – Potenciais padrão (E^0) para a formação eletroquímica de metanol e outros produtos a partir do metano.

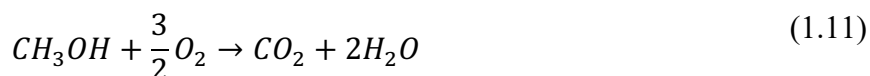
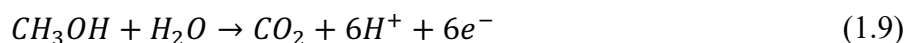
Reação	E^0 (V) vs. NHE (pH = 0; T = 25 °C)
$CH_4 + H_2O \rightarrow CH_3OH + 2H^+ + 2e^-$	0,58
$CH_4 + H_2O \rightarrow HCHO + 4H^+ + 4e^-$	0,46
$CH_4 + 2H_2O \rightarrow HCOOH + 6H^+ + 6e^-$	0,26
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 6H^+ + 6e^-$	0,26
$CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 8H^+ + 8e^-$	0,17

Fonte: Adaptado de [47].



A conversão do metano para metanol por via eletroquímica é bastante desafiadora, uma vez que, termodinamicamente, a oxidação completa do metano para CO_2 e a formação de outros produtos (Tabela 1.1) é favorecida em relação à oxidação seletiva a metanol [46,47]. Apesar disso, muitos estudos têm focado na síntese de materiais eletródicos adequados para a transformação de metano em metanol [47–51]. Apesar de o potencial-padrão para a eletrossíntese do metanol a partir do metano estar longe do potencial de evolução de oxigênio, ele é maior que o potencial para a produção de HCHO, HCOOH, CO e CO_2 . Por isso a busca por materiais seletivos para a síntese do metanol é tão importante.

Uma vez que o metanol apresenta uma alta octanagem, há um interesse crescente na sua utilização como fonte de energia, além de ser um combustível mais fácil de manusear e armazenar que o H_2 , outro combustível alternativo. Dessa forma, inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos visando à utilização do metanol como combustível em células a combustível de metanol direto (CCMDs) [52–59]. A principal vantagem na utilização do metanol como combustível nessas células é que sua conversão de energia química para energia elétrica é ecologicamente amigável, uma vez que são gerados como produtos água e CO_2 . As reações que ocorrem no ânodo (Equação 1.9) e no cátodo (Equação 1.10), bem como a equação global (Equação 1.11), são apresentadas a seguir [43,60].



Um dos problemas relacionados às CCMDs é o envenenamento do eletrodo por CO, que acaba reduzindo a eficiência na geração de energia e a vida útil das células. No entanto, a adição de catalisadores metálicos ou baseados em carbono tendem a reduzir esse efeito [61,62].

1.4. Tratamento de contaminantes em meio metanólico – uma nova abordagem

Conforme descrito anteriormente, uma das limitações no tratamento de CEs é a baixa concentração desses contaminantes, o que impacta em uma diminuição da eficiência do tratamento eletroquímico. Além disso, muitos contaminantes, como pesticidas e herbicidas, apresentam uma baixa concentração em água. Uma alternativa que vem sendo explorada recentemente é a pré-concentração de contaminantes por meio da adsorção em carvão ativo granular (CAG). O baixo custo operacional, alta flexibilidade e eficiência e fácil operação fez com que a adsorção de contaminantes se tornasse uma tecnologia promissora no tratamento de contaminantes em estações de tratamento de água [63]. A regeneração do CAG permite a obtenção de uma solução contendo o contaminante em uma alta concentração e é muito importante que o solvente utilizado apresente propriedades que possibilitem seu uso no processo de oxidação eletroquímica.

Vidales et al. [64] utilizaram o metanol como solvente para avaliar o tratamento eletroquímico da progesterona, uma vez que esse contaminante é pouco solúvel em água. Os autores mostraram que a oxidação eletroquímica do contaminante pode ocorrer em meio metanólico puro, bem como em mistura água e metanol. No entanto, na mistura com água, o metanol compete com o contaminante pela oxidação por meio da inibição da ação dos radicais hidroxila produzidos eletroquimicamente. Esse fenômeno também foi destacado por Néliu et al. [65] na ozonização de atrazina com metanol e misturas de metanol-água. Segundo os autores, a presença de metanol em soluções aquosas leva a um efeito de afrouxamento em que os radicais hidroxila podem reagir com o metanol por abstração de hidrogênio para formar espécies radicalares. Sendo assim, o metanol pode atuar como sequestrante de radicais. Deve-se notar que esta formação de espécies radicalares depende do teor de metanol na solução. Já em metanol

puro, a oxidação do poluente ocorre sem competição com o metanol, pois a diminuição da concentração é linear, indicando a predominância do processo de oxidação direta. O mesmo comportamento foi observado para o tratamento de soluções contendo triclosan [66]. Nas soluções contendo uma mistura de água e metanol, duas regiões podem ser observadas no gráfico de decaimento da concentração em função do tempo. A primeira região, a concentração do contaminante decresce com um constante de velocidade maior que na segunda, onde uma região de patamar é observada, indicando uma superação da oxidação do metanol em relação ao poluente. É importante salientar mais uma vez que, com a redução na concentração, é esperado que limitações no transporte de massa também venham a ocorrer.

No entanto, misturar metanol com água nem sempre apresenta esse mesmo comportamento, mas também pode melhorar alguns sistemas aquosos, aumentando a eficiência de degradação de poluentes e minimizando os intermediários formados durante a oxidação, conforme reportado por Tang et al. [67], que estudaram a redução de tetracloreto de carbono através da adição de metanol em um sistema de peróxido de cálcio ativado por íon ferroso, produzindo principalmente o ânion radical superóxido. Tang et al. [68] demonstraram que a presença de pequenas proporções de metanol na solução estimula a formação de espécies que promovem a degradação de contaminantes. Gonzalez et al. [69] também demonstraram a possibilidade de mineralização por clivagem redutiva de tetracloreto de carbono combinando fotólise e peróxido em soluções aquosas com a adição de metanol. A eficiência na degradação de poluentes clorados na presença de solventes menos polares que a água, como metanol e propanol, também foi aumentada pela ativação com persulfato em meio básico [70].

Em alguns casos mais complexos, como por exemplo a mistura com urina/metanol [10], o tratamento eletroquímico também pode ser aplicado e, apesar de o metanol ter a característica de ser um sequestrante de radicais, o processo de degradação do 17 β -estradiol ocorre de forma bastante efetiva. Além disso, os autores salientam que a transformação eletroquímica do hormônio ocorre pela formação de subprodutos que, após a remoção completa do contaminante inicial, também são degradados. A formação de espécies orgânicas pouco estáveis durante a oxidação eletroquímica em meio metanólico também foi observada no caso do tratamento da progesterona [64].

É importante ressaltar que o material do eletrodo tem uma influência significativa nos mecanismos de remoção de contaminantes em processos eletroquímicos. A remoção de progesterona, triclosan e 17 β -estradiol em meio metanólico foi estudada usando apenas um

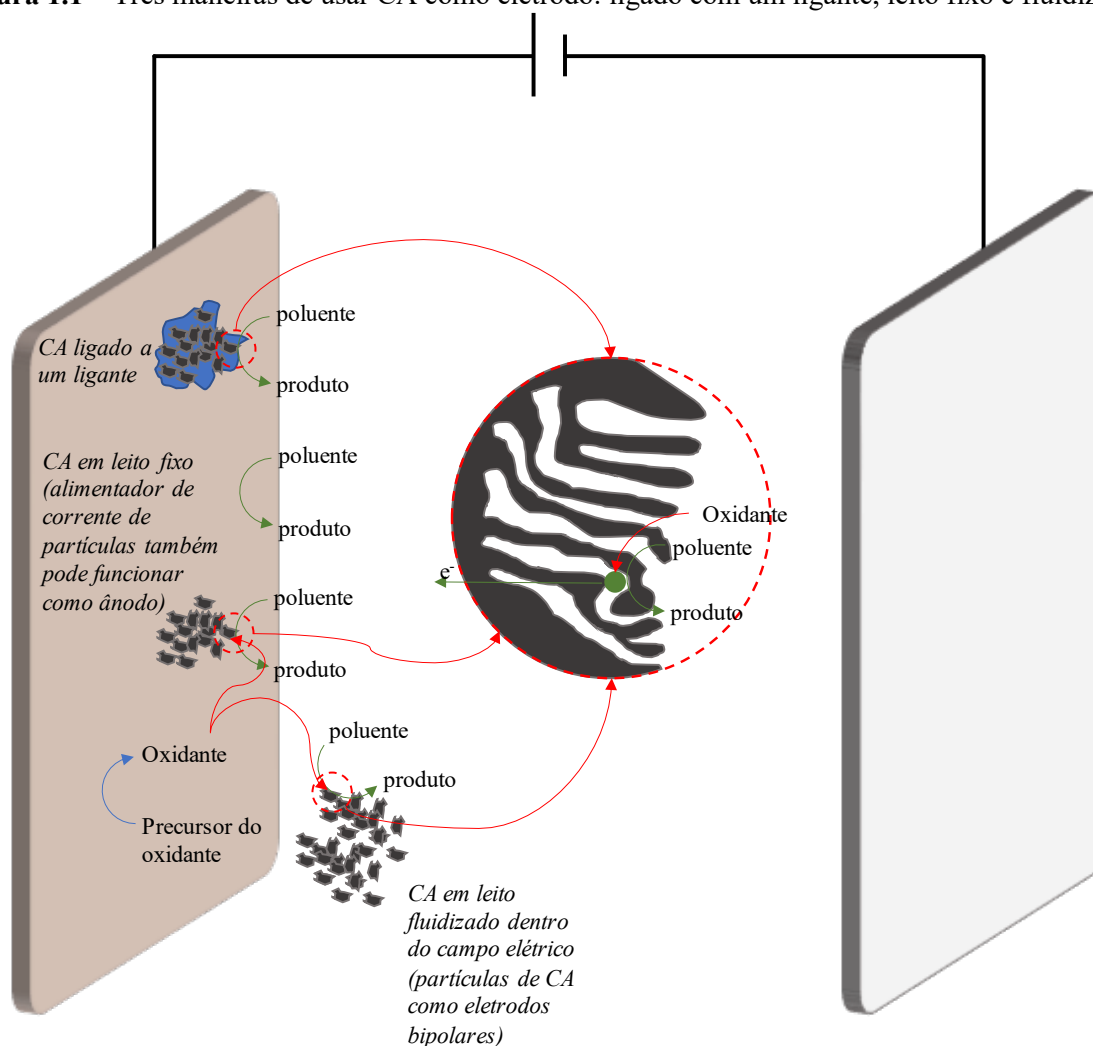
eletrodo de diamante dopado com boro (DDB). O DDB age como um ânodo inativo e leva o contaminante à mineralização completa, uma vez que as interações dos radicais hidroxila gerados eletroquimicamente a partir da água com o ânodo são fracas [19]. Outro eletrodo muito popular é o ânodo dimensionalmente estável (DSA[®]), um ânodo ativo capaz de produzir espécies de óxidos metálicos de alta estabilidade através da interação do radical hidroxila gerado eletroquimicamente com a estrutura metálica [71].

1.5. Uso combinado de tecnologias de adsorção e tratamento eletroquímico

A relação entre carvão ativado (CA) e processos eletrolíticos remonta a vários séculos, justamente no início da busca por aplicações da ciência eletroquímica. A grande área de superfície e a fácil funcionalização do CA são duas das propriedades mais procuradas pelos eletroquímicos, que estão sempre em busca de eletrodos com muitos sítios ativos onde suas reações-alvo possam se desenvolver de forma eficiente. Este interesse foi rapidamente transferido para aplicações no tratamento de águas residuárias e muitos trabalhos foram publicados no último quartel do século XX, infelizmente nem sempre com resultados bem sucedidos devido à indesejável “combustão eletroquímica a frio” dos eletrodos. No entanto, o interesse não diminuiu e novas e interessantes abordagens estão surgindo regularmente que tentam explorar ainda mais essa combinação de tecnologias. De fato, existem até produtos comerciais atualmente em uso e empresas bem estabelecidas com vários processos baseados no uso de um tipo especial de CA [72–74]. O CA é um material carbonáceo poroso muito versátil, cuja porosidade pode ser classificada como macro, meso e micro. Essa alta porosidade é produzida termicamente e apresentam áreas de superfície interna muito elevadas. Suas propriedades adsorventes e químicas podem ser moldadas modificando sua superfície, de acordo com a aplicação desejada [75–77].

Existem três abordagens principais para combinar CA e oxidação eletroquímica no tratamento de orgânicos. A maneira mais intuitiva de usar o CA em um processo combinado é como um eletrodo (Figura 1.1), no qual o CA deve ser ligado a um ligante, seja sozinho para formar eletrodos homogêneos, ou com outros componentes, quando se deseja um desempenho particular. O primeiro trabalho nesse tipo de abordagem foi apresentado na década de 1960 por Murphy et al. [78], que usaram eletrodos de CA no processo de dessalinização eletroquímica. Alternativamente, as partículas de CA também podem ser usadas como eletrodos, mas em uma

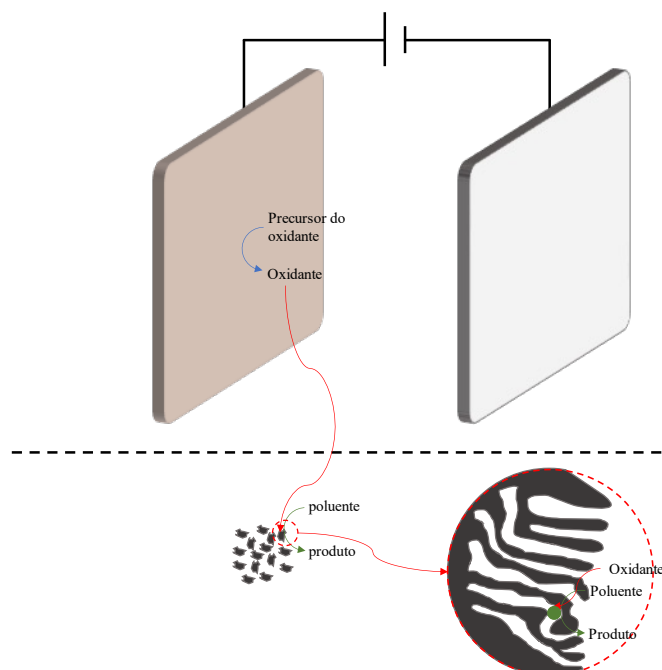
Figura 1.1 – Três maneiras de usar CA como eletrodo: ligado com um ligante, leito fixo e fluidizado.



Fonte: Próprio autor.

configuração diferente, ou seja, como um leito fixo conectado a uma fonte de corrente em vez de uma estrutura rígida [79,80]. Neste caso, o transporte de elétrons torna-se uma desvantagem, pois o alimentador de corrente deve ser o mais inerte possível, o que é muito difícil considerando-se que os perfis de distribuição de densidade de corrente vão contra a promoção do papel do CA como ânodo em relação ao alimentador de corrente. Em ambos os casos, para evitar a combustão eletroquímica a frio relacionada ao baixíssimo sobrepotencial necessário para a oxidação do carbono sp^2 , é necessário aplicar baixas tensões nas células durante os tratamentos eletrolíticos ou usar procedimentos especiais de pré-tratamento do eletrodo que ajudem a evitar a degradação de CA. Uma situação diferente surge quando o CA é usado como cátodo na tentativa de promover reações, como por exemplo a desalogenação de poluentes por

Figura 1.2 – CA usado como adsorvente e para promover sítios catalíticos para a oxidação eletroquímica mediada.



Fonte: Próprio autor.

transferência direta de elétrons em sua superfície. Nesse caso, os produtos químicos formados também podem alterar (ou até mesmo danificar) a superfície do CA, como no caso em que ele é usado como ânodo, mas o efeito esperado é bem menor. Uma variação desses processos, usando partículas de CA como eletrodos em uma célula eletroquímica, é usar CA em um leito fluidizado, fazendo com que ele se comporte como um eletrodo bipolar. Isto é conseguido porque o CA tem uma alta condutividade elétrica. Quando está no campo elétrico gerado entre dois eletrodos [81], a parte de cada partícula voltada para o ânodo monopolar se comporta como um cátodo e a parte de cada partícula voltada para o cátodo monopolar se comporta como um ânodo sem a necessidade de conexão de fios.

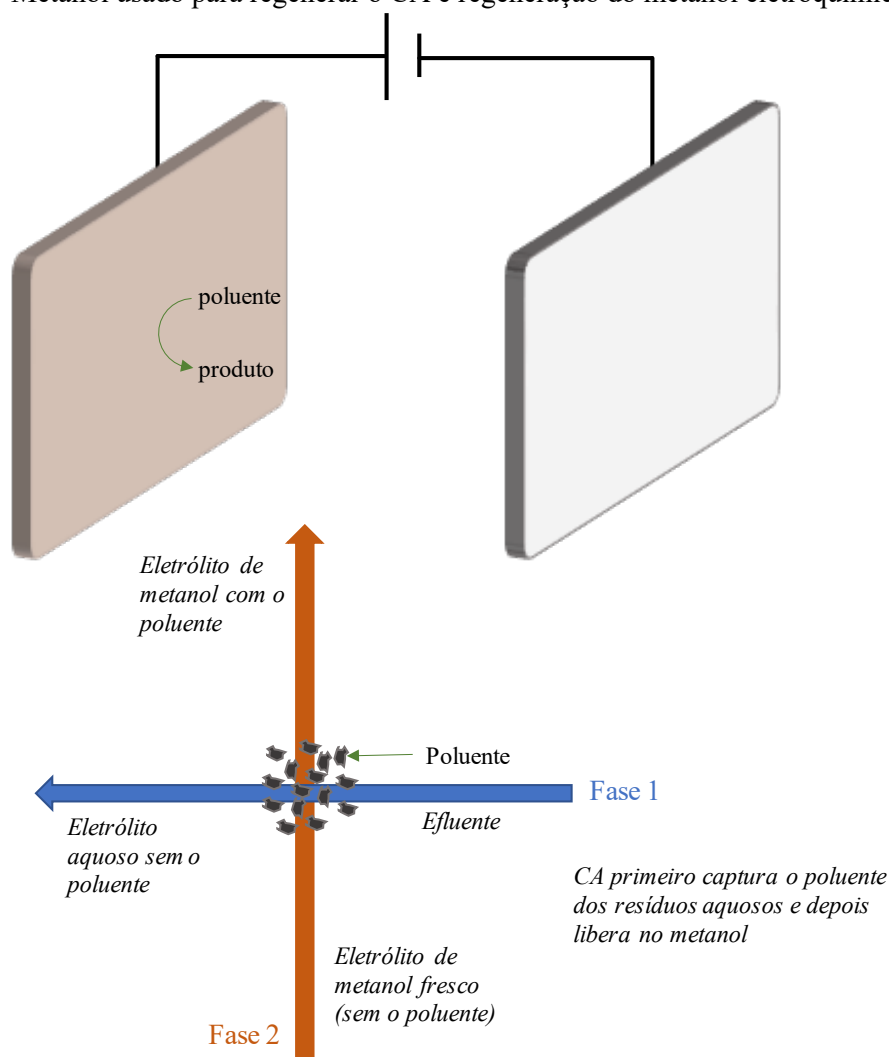
Um segundo tipo de processo combinado envolve arranjos nos quais o CA não é usado como eletrodo, mas simplesmente como adsorvente. Isso significa que esse CA não precisa ser colocado no mesmo compartimento dos eletrodos, mas deve usar o mesmo eletrólito, conforme mostra a Figura 1.2. Existem duas alternativas: a primeira combina CA com processos eletroquímicos, no qual a grande área de superfície do CA é aproveitada para concentrar o poluente e um reagente gerado eletricamente, que pode ser anódico (como ozônio ou persulfato) ou catódico (como peróxido de hidrogênio). Um subtipo desses processos tenta alcançar a formação de radicais hidroxila próximos aos compostos orgânicos adsorvidos, ativando os oxidantes através da irradiação de luz UV, aplicação de ultrassom ou mesmo pela adição de um

produto químico, como espécies de ferro (processo Fenton), resultando em um processo mais eficiente. Em ambos os casos, o oxidante produzido eletroquimicamente é o responsável pela oxidação do poluente, que fica adsorvido na superfície do CA, que mantém o contaminante "imobilizado" e atua como mediador da reação. Seja como for, as mudanças nas propriedades da superfície da CA podem ser tão importantes quanto quando ela é usada diretamente como eletrodo, mesmo que neste caso a CA não esteja conectada diretamente a um alimentador de corrente [82,83]. A utilização do CA como cátodo também foi explorada em vários trabalhos devido sua eficiência na geração de H_2O_2 via reação de redução de oxigênio de dois elétrons [84–86].

Recentemente, foi proposta uma abordagem muito eficiente para ser aplicada no tratamento de correntes de resíduos líquidos e gasosos, que pode ser considerada como a terceira variante dos processos combinados, representado na Figura 1.3. Consiste na utilização de CA para adsorver o poluente orgânico contido em uma corrente aquosa ou gasosa e na posterior regeneração de CA com metanol, aproveitando as condições de equilíbrio mais favoráveis para essas espécies em relação à água [87,88]. Assim, os poluentes são prontamente liberados do CA quando este material entra em contato com o metanol e isso pode ser usado para concentrar poluentes contidos em um resíduo aquoso diluído ou para tratar eletroquimicamente um gás, uma vez que o metanol é um bom eletrólito-suporte. Essa abordagem protege o CA, pois não atua diretamente como eletrodo (exceto no caso em que a CA atua como eletrodo bipolar, pois a dessorção em metanol e a eletrólise são realizadas no mesmo compartimento) e obtêm-se eficiências muito altas.

Além dessas três alternativas, nas quais a adsorção por CA e a eletrólise estão intimamente relacionadas, existe uma quarta opção, na qual a interação é menor, que se baseia na aplicação sequencial de ambas as tecnologias. Conforme amplamente estabelecido, a eletrólise em meio aquoso é um tratamento muito eficiente, mas torna-se ineficiente quando a concentração de poluentes é baixa, pois nestas condições de operação o processo eletroquímico normalmente depende do transporte de poluentes até a superfície do ânodo. Neste caso, o refino do efluente do processo eletrolítico com pós-tratamento por adsorção em CA pode ser de grande interesse. Trabalhos recentes usando esta abordagem estão resumidos na Tabela 1.2. Como pode ser visto, mesmo matrizes complexas como efluentes têxteis [89] podem ser tratadas eficientemente usando CA como pós-tratamento, reduzindo a toxicidade para 0%. Os

Figura 1.3 – Metanol usado para regenerar o CA e regeneração do metanol eletroquimicamente.



Fonte: Próprio autor.

contaminantes farmacêuticos também podem ser tratados de forma eficiente, conforme demonstrado por Ganesan et al. [90] para a remoção do ciprofloxacino. Os autores descobriram que o uso de CA foi eficiente não apenas para a remoção dos compostos orgânicos, mas também para reduzir a alta concentração de ânions formados durante a etapa eletroquímica. No entanto, esta quarta abordagem não está tão intimamente relacionada aos processos eletroquímicos quanto as outras três tecnologias descritas anteriormente.

Tabela 1.2 – Adsorção em CA usado como pós tratamento.

Poluente-alvo	Adsorvente	Condições operacionais	Performance	Referencia
Efluentes têxteis	CAG	<i>Características do efluente:</i> DQO = 720 mg/L; COT = 164 mg/L; Sólidos = 4,59 g/L; Turbidez = 142 NTU; Toxicidade = 100% (<i>Artemia salina</i>); Biodegradabilidade (DBO ₅ /DQO) = 0,14; <i>Eletrocoagulação (EC):</i> j = 5 – 15 mA/cm ² ; A: Iron (18 x 50 mm); C: Si/DDDB (25 x 50 mm); pH = 9,28; <i>Eletro oxidação(EO):</i> j = 10 – 30 mA/cm ² ; pH = 3 – 10; A: Si/DDDB (25 x 50 mm); C: Ferro (18 x 50 mm). CIP = 20 mg/L; j = 5 mA/cm ² ; pH = 5,4 – 9,5; Na ₂ SO ₄ = 0,1 mol L ⁻¹ ; A/C: RuO ₂ /TaO ₂ /IrO ₂ - TiO ₂ .	EC + EO: descoloração total foi atingida; DQO _{redução} = 88%, COT _{mineralização} = 79%, DBO ₅ /DQO = 0,58; EC + EO + Adsorção: DBO ₅ /DQO = 0,65; Toxicidade = 0%.	[89]
Ciprofloxacino (CIP)	CA em pó		DQO = 887 mg/L; SO ₄ ⁻ = 7.648 mg/L; F ⁻ = 5,52 mg/L; <i>Tratamento por adsorção:</i> DQO _{redução} = 87,8%; SO ₄ ⁻ remoção = 99%; F ⁻ remoção = 99,4%.	[90]

Padan 95SP (95% CAG Padan = 100 – 700 mg/L; pH = 3; Tempo de > 90% de remoção do [91]
cartap) contato = 120 min; NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃ ou contaminante e ~75% de redução
Na₂CO₃ = 0,05 mol L⁻¹; A: DDB; C: Pt do COT
(3,8 cm²); j = 20 mA/cm².

Fonte: Próprio autor. A: ânodo; C: cátodo.

1.5.1. Uso de CA como adsorvente e eletrodo simultaneamente

Conforme descrito anteriormente, as tecnologias eletroquímicas apresentam diversas vantagens para o tratamento de poluentes, como alta eficiência na remoção de diversos contaminantes [9,19,92–94], são ambientalmente corretas, pois levam à geração de óxidos menos nocivos (CO_2 e H_2O), operação em temperatura e pressão ambiente e, geralmente, não são necessários reagentes adicionais [95]. O tratamento de soluções diluídas é tipicamente controlado pelo transporte de contaminantes para a superfície do eletrodo ou pela ação de espécies oxidantes produzidas nessas superfícies e normalmente apresenta baixa eficiência de corrente [96]. Para resolver este problema, são necessários eletrodos com grande área superficial e o CA aparece como um dos materiais com as melhores características. De fato, sua utilização em blocos ou em leitos fixos, onde podem ser ligados de forma monopolar ou bipolar, ou em leitos fluidizados, para os quais a ligação bipolar é a única alternativa, permite utilizar sua estrutura de superfície 3D de forma muito eficiente, no qual esses eletrodos podem atuar como adsorventes e eletrodos simultaneamente. A grande área superficial específica gerada pelas partículas colocadas no sistema de eletrodos 3D supera o esperado em uma célula de eletrodos 2D típica, pois fornece maior quantidade de sítios ativos para as reações eletroquímicas e catalíticas, além de concentrar os contaminantes contidos em resíduos líquidos diluídos ou em um gás por meio de mecanismos de adsorção [97].

Na Tabela 1.3 são apresentados, resumidamente, os estudos que consideraram a implementação da adsorção combinada à oxidação eletroquímica usando CA como adsorvente e eletrodo simultaneamente. Na maioria deles, para completar a célula como alimentador de corrente, foi utilizado um DDB ou um ânodo de metal misto e aço inoxidável como cátodo. Assim, o mecanismo de remoção de contaminantes inclui também a oxidação direta em uma superfície diferente do ânodo e a oxidação indireta no seio da solução pelas espécies oxidantes geradas eletroquimicamente, como radicais hidroxila, persulfato e cloros ativos.

O sinergismo entre os diferentes processos é muito importante para otimizar o consumo de energia. Este parâmetro foi explorado por alguns autores na remoção de corantes e pesticidas [98,99]. Como pôde ser visto, a eficiência na remoção dos poluentes atingiu valores superiores a 100% em alguns casos, o que realça o interesse desta abordagem.

Por outro lado, o campo elétrico aplicado entre os alimentadores de corrente também é capaz de aumentar a adsorção dos poluentes devido à formação de uma dupla camada elétrica entre o eletrodo e a solução, onde o contaminante pode ser retido [100]. Diversos trabalhos

mostraram um aumento na eficiência da remoção de poluentes orgânicos pela tecnologia de eletro-adsorção [101–105]. Os trabalhos mais recentes abordam a utilização dessa tecnologia para a remoção do composto farmacêutico naproxeno [106] e brometo [107]. No primeiro caso, a eletro-adsorção apresentou um aumento na capacidade de adsorção do CA de 32,3% (valor obtido sem o estímulo elétrico) para 47,1% e a eletro-reativação do eletrodo aumentou sua capacidade de eletro-adsorção em até 84%. Para a remoção de brometo, a capacidade de adsorção usando campo elétrico foi melhorada de 29% para 46%. Assim, combinando um tratamento eletroquímico prévio para remoção de brometo, o bromo total em água foi reduzido em 59%. Os mesmos princípios foram usados no pós-tratamento de lixiviados de aterro sanitário com CAG [108]. O uso do CAG como eletrodo promoveu 67,5% de remoção da concentração de massa dos subprodutos da desinfecção e 74,4% de diminuição da toxicidade do aditivo.

Tabela 1.3 – Uso do CA como eletrodo e adsorvente simultaneamente.

Eletrodos	Adsorvente / Partícula	Poluente-alvo	Condições operacionais	Performance	Referência
A: Ti/RuO ₂ -IrO ₂ ; C: Aço inoxidável (25 x 20 mm)	CA em pó impregnado com α -Fe ₂ O ₃	NH ₄ -N (efluente simulado)	E = 10 – 25 V; Dosagem de partículas: 0,2 – 0,4 g.	NH ₄ ⁺ -N _{remoção} : 95% em 20 min.	[97]
A: Ti platinizado; C: Malha de aço inoxidável	CAG	p- nitrosodimetilanilina (RNO), ácido 2- metil-4- clorofenoxiacético (MCPA), ácido 2- metil-4-clorofenoxi propiónico (MCPP) e 2,6-benzamida (BAM)	<i>Reator em batelada</i> : Campo elétrico= 375 V/m; Solução: MCPA and MCPP = 50 mg/L and BAM = 10 mg/L; RNO = 20 mg/L; pH 7,6 (água potável) <i>Reator em batelada com fluxo de recirculação</i> : Faixa de voltagem: 0 – 18 V; RNO = 20 mg/L; Solução: MCPA and MCPP = 50 mg/L and BAM = 10 mg/L.	<i>Reator em batelada</i> : Sinergismo para MCPA: 28; MCPP 38 and BAM 29%; <i>Reator em batelada com fluxo de recirculação</i> : Sinergismo de 5% dobrando a tensão aplicada para 6 V (750 V/m) no tratamento de RNO. Sinergismo para os pesticidas: MCPA: 69%; MCPP: ~ 0%; BAM: 6%.	[98]

A: Nb/DDBB;	CAG (0,4 – 0,7	p-	RNO = 20 mg/L; MCPA,	Sinergismo: RNO: 126%;	[99]
C: aço inoxidável	g/cm ³)	nitrosodimetilanilina	MCPP e BAM = 50 mg/L;	MCPA: 121%; MCPP:	
AISI 316 (65 cm ²		(RNO), ácido 2-	pH = 5,6; I = 0 – 200 mA;	126%; BAM: 192%.	
cada)		metil-4-	Força de campo: 25 – 500		
		clorofenoxiacético	V/m.		
		(MCPA), ácido 2-			
		metil-4-clorofenoxi			
		propiónico (MCPP)			
		e 2,6-benzamida			
		(BAM)			
A: Ti/RuO ₂ -IrO ₂ ;	CAG (3 - 5	Rodamina B	Poluente = 200 mg/L;	0 V;	[108]
C: aço inoxidável	mm/800 – 1.000		E = 0 – 9 V	Adsorção: 19,6%	
(100x90x2 mm)	m ² /g) e zeolita (5			Biodegradação: 30,1%	
	– 8 mm/500 –			6 V;	
	600 m ² /g)			Eleto-adsorção + Oxidação	
				eletroquímica: 28,0%	
				Eleto-biodegradação: 33,5%	
				9 V;	
				Eleto-adsorção + Oxidação	
				eletroquímica: 63,7%	
				Eleto-biodegradação:	
				18,8%	

A: DDB; C: grafite (9 cm ²), Entre A/C: eletrodo de partícula	Biocarvão de casca de amêndoa	Cu-EDTA	Poluente: 50 mg/L	Cu (II), DQO, COT: 96,8, 92,5, 86,2%	[109]
A: Nb/DDB; C: AISI 316 aço inoxidável (30 cm ² cada)	CAG e eletrodo de partículas à base de grafeno dopado com nitrogênio	p-nitrosodimetilanilina (RNO), ácido 2-metil-4-clorofenoxiacético (MCPA), ácido 2-metil-4-clorofenoxi propiônico (MCPP) e 2,6-benzamida (BAM)	RNO = 10 mg/L; MCPA, MCPP e BAM = 50 mg/L; pH = 5,6; I = 0 – 400 mA.	Sinergia a 5 V no sistema 3D-NCPE = 3.900%, em 3D-CAG a 15 V = 3%. MCPA, MCPP, BAM: 32, 33, 27% a 5 V em 3D-NCPE.	[110]
A: Ti/Ru-Ir; C: Ti (50 x 120 mm)	Ti-Sn-Ce/Biocarvão de bambu	Águas residuais de coque	DQO ₀ = 1.251-1.548 mg/L; COD ₀ = 420-480 mg/L; pH = 7,36 – 8,49; j = 30 mA/cm ² .	DQO e COD _{remoção} : 92,91 e 74,66%.	[111]
A/C: flocos de grafite (3 x 3 cm)	Biocarvão de casca de amêndoa tratado com ácido (AASB)	Cu (II) – ácido 1-hidroxiétilideno-1,1-difosfônico (Cu-HEDP)	Cu-HEDP = 20 - 200 mg/L; Na ₂ SO ₄ = 0,05 mol/L; I = 20 – 80 mA; pH = 5 – 10,5; AASB = 5 – 30 g/L; t = 180 min.	Máxima Cu (II) _{remoção} = 90,7% e PO ₄ ³⁻ _{conversão} = 34,9% a I = 40 mA, pH = 7, e AASB = 20 g/L.	[112]

A: G/ β -PbO ₂ ; C: Aço inoxidável 316 (7 x 5,8 cm)	CAG	2,4-D	2,4-D = 50 – 200 mg/L; Na ₂ SO ₄ = 4 g/L; pH = 3 – 10; j = 3 – 9 mA/cm ² .	<i>Condições ótimas:</i> pH = 5; j = 9 mA/cm ² ; 2,4- D = 100 mg/L; Eficiência da degradação do herbicida = 93,49%.	[113]
A/C: Ti/RuO ₂ (100 x 50 mm)	CAG	Amoxicilina trihidratada (AMX)	AMX = 200 mg/L; pH = 3,57 – 9,50.; Na ₂ SO ₄ ou NaCl = 5 ou 17 mmolL ⁻¹ ; j = 1 – 7 mA/cm ² ; Quantidade de areia de quartz = 0 – 30%	<i>Eficiência:</i> AMX _{remoção} = 98,98% COT _{remoção} = 47,6% Sinergismo = 46,8%	[114]

Fonte: Próprio autor. A: ânodo; C: cátodo; COD: carbono orgânico dissolvido.

1.5.2. Promovendo o desempenho do CA como catalisador químico heterogêneo em processos eletroquímicos

O CA se destaca como um excelente material para adsorção de contaminantes, podendo ser utilizado eficientemente na adsorção de compostos clorados, aromáticos e poliaromáticos, além de outras classes de contaminantes, como os pesticidas, herbicidas e outras substâncias orgânicas naturais que proporcionam cor, odor e sabor às águas naturais. Por esse motivo, CA é comumente utilizado na purificação, desintoxicação, filtração, separação e concentração de materiais líquidos ou gasosos. Além disso, o CA pode ajudar a concentrar oxidantes e produzir locais onde a oxidação química de poluentes pode ser promovida, aproveitando-se de uma de suas propriedades: a não-seletividade (considerando-se a não modificação do CA para proporcionar propriedades específicas). Esses oxidantes podem ser produzidos na superfície de eletrodos colocados em um compartimento diferente do qual está contido o leito de CA. A Tabela 1.4 resume os últimos trabalhos que utilizaram CA para reter os contaminantes e reagentes oxidantes, tornando-se um catalisador heterogêneo e fornecendo locais onde a oxidação eletroquímica mediada pode se desenvolver de forma eficiente. Como pode ser visto, alguns trabalhos têm destacado o uso de tecnologia eletroquímica para recuperar de forma eficiente o CA, o que pode ser uma ótima opção para sua reutilização em aplicações reais [115].

Tabela 1.4 – Uso do CA como catalisadores químicos heterogêneos em processos eletroquímicos.

Poluente-alvo	Adsorvente	Condições operacionais	Desempenho	Referência
Amônia	CAG ou zeólitas modificadas	Amônia = 20 mg/L; j = 5 – 20 mA/cm ² Cl ⁻ /NH ₄ ⁺ razão molar = 0,8 – 8; A: Ti/RuO ₂ IrO ₂ SnO ₂ ; C: Malha de titânio (60 x 60 mm).	~70% de remoção na condição ótima: j = 10 mA/cm ² ; Cl ⁻ /NH ₄ ⁺ razão molar = 1,8; Zeólitas modificadas	[116]
Azul de metileno (MB)	CA de óleo de palma	MB = 100 mg/L <i>Fotólise:</i> Lâmpada de mercúrio = 125 W; tempo de radiação = até 6 h; H ₂ O ₂ = 5 – 750 mmol/L <i>Fenton:</i> Fe = 0,12 – 1 mmol/L; H ₂ O ₂ = 5 – 750 mmol/L.	Regeneração do CA: 71% depois de 7 ciclos pelo processo Fenton	[90]
Alaranjado de metila (MO), azul de metileno (MB) e ácido benzoico (BA)	CA	Na ₂ SO ₄ = 0,05 mol/L; pH = 3; Polarização catódica = -0,8 V por 8h.	Eficiência na regeneração = 30 – 95%; Electro-Fenton = 20%–60% mais efetiva que regeneração por Fenton	[117]
Corante laranja II (O-II)	Fibra de CA recoberta com carbono black ou PTFE	A: DSA; C: Fibra de CA (3 cm placa circular); O-II = 100 mg/L; pH = 3; I = 50 - 200 mA; Fe ²⁺ = 0,3 mmol/L; Na ₂ SO ₄ = 50 mmol/L; Vazão = 3,5 – 10,5 mL/min.	A: DSA; C: Fibra de CA (3 cm placa circular); O-II _{remoção} ≥ 94%; COT _{remoção} = 55,4%.	[118]

Azul reativo 19 (RB19)	CAG	Na ₂ SO ₄ = 50 mmol/L; A: Ti/MOM; C: Aço inoxidável; I = 100 mA; t = 0,5 – 12 h.	<p>Eficiência na regeneração = 84,1 – 88,7%;</p> <p>Eficiência na regeneração = 52,3% (depois de 10 ciclos de tratamento por 12 h);</p> <p>COT_{remoção} = 56,3 – 71,2% (baseado em 10 ciclos de 12 h de regeneração).</p>	[119]
Ovos de helminto (HE) e <i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>)	CA	HE = 203 ±3 unidades; <i>E. coli</i> = 3,0 x 10 ⁸ Unidades formadoras de colônias; CA = 0,54 g/cm ³ ; E = 4 V.	Inativação completa das soluções contendo HE ou <i>E. coli</i> .	[120]
Alaranjado de metila (MO)	CA-PTFE	A: Pt; C: CA-PTFE; Na ₂ SO ₄ = 0,05 mol/L; pH = 3; FeSO ₄ = 1 mmol; potencial catódico = -0,8 V	Eficiência na regeneração = 81%.	[90]
Fluoxetina (FLX)	Biocarvão	I = 50 – 150 mA; Fe = 3 mmol/L; Ácido cítrico = 0,15 – 0,2 mmol/L; A: DDB; C: DDB ou grafite (12,5 cm ²); Peroximonossulfato (PMS)/FLX = 15/1 – 100/1).	FLX _{remoção} = ~85% na melhor condição (150 mA, 75/1 PMS/FLX, 0,15 mmol/L ácido cítrico, DDB como ânodo e grafite como cátodo.	[121]
Fenol	CA	j = 1 – 25 mA g ⁻¹ ; K ₂ SO ₄ = 50 mmol/L; pH = 3; Fe ²⁺ = 0,2 mmol/L.	Fenol _{remoção} = 97%; Eficiência na regeneração = ~100%.	[122]

Fenol	Fibra de CA <i>Eletro-Fenton</i> : Na ₂ SO ₄ = 0,05 mol/L; pH = 3; Fe = 0,1 mmol/L; A: Nb/DDDB (24 cm ²); C: AC; I = 300 mA.	Fenol _{remocão} = 91% depois de 6 h.	[123]
Ácido clofbrico (AC)	Fibra de CA <i>Eletro-Fenton</i> : Na ₂ SO ₄ = 0,05 mol/L; pH = 3; Fe = 0,15 mmol/L; A: Nb/DDDB (24 cm ²); C: AC; I = 200 – 500 mA.	COT permanecendo na solução no final do tratamento = 1 mg/L; Regeneração do CA = 60 – 88%.	[124]
Regeneração de CA usado em estação de tratamento de água potável	CA <i>Reator de eletrodo de placa paralela (PPER)</i> : Recuperação da porosidade = 95% CA = 15 kg; H ₂ SO ₄ = 0,5 mol/L; Vazão = 750 (PPER) e 94% (CCER); L/h por 4 h; Tempo de residência = 168 s; A: Pt/Ti; RuO ₂ /Ti; IrO ₂ /Ti; C: Aço inoxidável (2.800 cm ² cada); j = 250 A/m ² <i>Reator de eletrodo cilíndrico concêntrico (CCER)</i> : CA = 10 kg; H ₂ SO ₄ = 0,5 mol/L; Vazão = 750 L/h for 4 h; Tempo de residência = 153 s; A: Pt/Ti; RuO ₂ /Ti; IrO ₂ /Ti; C: Aço inoxidável (1.080 cm ² cada); I = 27,5 A.	Recuperação da capacidade de adsorção = 76% (PPER) e 71% (CCER).	[125]

Regeneração de CA usado em estação de tratamento de água potável	AC	<p>CA = 0,5 kg/L; Velocidade linear do eletrólito = 0,25 cm/s; Tempo de contato com eletrólito = 20 s; Separação dos eletrodos = 0,5 cm; filtro prensa de escala de 6 g e 10 cm de batelada de escala de 3,5 kg); Volume específico do eletrólito = 33,3 L/kg (reator filtro prensa de escala de 6 g) e 5 L/kg (reator de batelada de escala de 3,5 kg); Área geométrica do eletrodo = 0,2 L (reator filtro prensa de escala de 6 g) e 17,5 L cm² (reator de batelada de escala de 3,5 kg); V por tanque = 33,3 L/kg (reator filtro prensa de escala de 6 g) e 5 L/kg (reator de batelada de escala de 3,5 kg);</p> <p><i>Outros parâmetros para o reator de batelada de escala de 3,5 kg:</i></p> <p>Dimensões do leito de CA = 13,5 cm x 50 cm (A x L); Área da seção transversal do leito = 518 cm²</p>	<p>Regeneração no reator filtro prensa de [126] escala de 6 g = 97% (0,05 M H₂SO₄ como eletrólito, densidade de corrente = 0,025 A/cm², célula dividida e CA alocado no compartimento anódico); Regeneração no reator de batelada de escala de 3,5 kg = 99%.</p>
--	----	--	---

Efluentes	CA	Protótipo A:	Protótipo A:	[127]
sanitários reais		Capacidade de biodigestor anaeróbico: 50 L;	DQO _{remoção} = 68 ± 11% após a fase	
		Volume de reatores anóxicos e aeróbicos: 12,5 anóxico-aeróbica e 50 ± 15% por e 25 L;	Eletro-Fenton (E = 4,0 V) e 33 ± 19% (i = 30 mA);	
		<i>Eletro-Fenton:</i>		
		CA = 36 g; Eletrodos: tecido de carbono; E = 4,0 V (E = 4,0 V) e 4,0 V (do dia 85 ao 119) e i = 30 mA (do dia 53 ± 17 mg/L (i = 30 mA);		
		176 ao 220).	COT _{remoção} = 58 ± 15% após a fase anóxico-aeróbica e 44 ± 17% por	
		<i>Protótipo B:</i>		
		Capacidade de biodigestor anaeróbico: 250 L; Eletro-Fenton (E = 4,0 V) e 42 ± 19%		
		Volume de reatores anóxicos e aeróbicos: 55 e (i = 30 mA);		
		60 L;	<i>Protótipo B:</i>	
		<i>Eletro-Fenton:</i>		
CA = 36 g; Eletrodos: carbono poroso; i = 30 mA.	DQO _{remoção} = 72,7 ± 11,9% após a fase anóxico-aeróbica e 29,8 ± 21,3% por Eletro-Fenton;			
	BOD ≤ 10 mg/L;			
	COT _{remoção} = 78,5 ± 3,8% após a fase anóxico-aeróbica e 28,5 ± 17,9% por Electro-Fenton.			

Corante laranja II (OG-II) em soluções sintéticas e amostras reais de estações de tratamento de águas residuais	CA	<p><i>Para geração de H₂O₂:</i> pH = 7 ± 0,3; K₂SO₄ = 4 mmol/L; Cumarina = 0,4 mmol/L (solução sintética); <i>Estudos de águas residuais reais:</i> OG-II = 10 mg/L;</p> <p><i>Características do efluente:</i> DQO = 94 mg L⁻¹; COD = 48,5 mg L⁻¹; condutividade elétrica = 1,74 mS cm⁻¹; pH = 7,1; N-NH₄⁺ = 32,0 mg L⁻¹; N-NO₃⁻ = 20,0 mg L⁻¹; N-NO₂⁻ = 0,5 mg L⁻¹; Cl⁻ = 258,7 mg L⁻¹ and SO₄²⁻ = 54,7 mg L⁻¹.</p> <p>j = 0,45 – 2,27 mA/cm²; AC nível de empacotamento = 0 – 100%.</p>	<p>Geração de H₂O₂ = 3,5 e 6,6 mg/L [128] sob condições de saturação de ar e oxigênio, respectivamente, após 60 min;</p> <p>Há um efeito combinado de adsorção e eletro-Fenton na remoção de cor, que é maior para a solução sintética.</p>
---	----	---	--

Fonte: Próprio autor. A: ânodo; C: cátodo; MOM: mistura de óxidos metálicos.

1.5.3. Uso do metanol em processos de adsorção e oxidação eletroquímica combinados

Anteriormente foi apontada a viabilidade do uso de adsorção em CA como pós-tratamento de tecnologias eletrolíticas. A adequação desta abordagem foi explicada em termos de baixa eficiência dos processos eletroquímicos quando a concentração de poluentes é baixa. Uma forma oposta de conectar a adsorção com a eletrólise consiste no uso desta tecnologia como pré-tratamento ao invés de pós-tratamento, no qual o intuito é pré-concentrar o contaminante para melhorar a eficiência eletroquímica. O tratamento eletroquímico de uma solução com alta concentração de contaminante é muito mais eficiente do que soluções com baixa concentração porque os processos de remediação eletroquímica se ajustam bem à cinética de primeira ordem [88], conforme discutido anteriormente. Na verdade, quando a oxidação direta é predominante durante o tratamento eletroquímico, o poluente deve ser transportado muito próximo ao eletrodo, o que é um problema já que a difusão é dificultada em soluções com baixa concentração [36]. Para superar este problema, a solução mais rápida poderia ser a pré-concentração. Quando a adsorção é utilizada, a dessorção deve ser realizada com um solvente apropriado que permita sua utilização no tratamento eletroquímico. Desta forma, alguns trabalhos mostraram a viabilidade de tratar soluções metanólicas [129,130]. A regeneração do CA com o uso de uma etapa de dessorção com metanol também pode ser uma vantagem sobre os processos regenerativos eletroquímicos, os quais envolvem alto consumo de energia por exigir longos tempos de regeneração [131]. Poucos trabalhos nos últimos anos exploraram a combinação de adsorção como pré-tratamento e oxidação eletroquímica, mostrando que é uma abordagem tecnológica realmente interessante que merece uma avaliação mais aprofundada.

A combinação de técnicas de adsorção com tratamento eletroquímico foi proposta pela primeira vez por Muñoz-Morales et al. [88]. Os autores avaliaram a degradação do herbicida clopiralide em 4 L de água com concentração inicial de 500 mg L⁻¹ e compararam a eficiência do processo com o tratamento por uma combinação de técnicas em que mais 4 L de solução contendo 500 mg L⁻¹ do poluente passou pelo processo de adsorção em GAC e recuperação com metanol. As fases de adsorção e recuperação extraíram cerca de 87% do herbicida do GAC, resultando em uma solução metanólica com concentração média de 3.900 mg L⁻¹. O tratamento eletroquímico da solução altamente concentrada apresentou eficiência 2,4 vezes maior do que o tratamento da solução aquosa de 4 L.

O tratamento de percloroetileno [132] combinando técnicas de adsorção em CAG e tratamento eletroquímico em meio metanólico apresentou resultados semelhantes, demonstrando a possibilidade de tratamento de efluentes gasosos contaminados. Outros estudos sobre a degradação de clopiralide e lindano também foram realizados [133]. Enquanto a eletrooxidação em meio metanólico puro apresentou cinética de degradação menor do que em soluções aquosas, a degradação do lindano apresentou um comportamento oposto. O lindano é um contaminante muito pouco solúvel em água devido à sua baixa polaridade, exigindo a adição de um solubilizante (neste caso, foi utilizado dodecil sulfato de sódio, SDS). Os autores atribuíram a baixa eficiência do processo eletroquímico em meio aquoso à presença de micelas SDS-lindano, que são menos acessíveis aos agentes oxidantes. Como a solubilidade do lindano em metanol é alta, não há necessidade de adicionar um solubilizante. É importante lembrar que em meio metanólico, a oxidação direta desempenha um papel fundamental na remoção de impurezas por processos eletroquímicos, conforme descrito anteriormente.

Como a combinação de processos envolve diferentes técnicas, a eficiência de todo o processo depende de cada uma delas. Ao adsorver os contaminantes clopiralide, lindano e percloroetileno em CAG de soluções aquosas, tanto o mecanismo de adsorção quanto a estrutura 3D dos contaminantes devem ser considerados, pois afetam a cinética de adsorção [87]. Enquanto o clopiralide é completamente adsorvido em menos de 2 horas no CAG, a adsorção de lindano e percloroetileno é mais lenta, mesmo em razões mais baixas entre o poluente e CAG ($50 \text{ mg de poluente (g CAG)}^{-1}$ no caso de clopiralide e $25 \text{ mg de poluente (g GAC)}^{-1}$ para lindano e percloroetileno). No caso da dessorção com metanol, as propriedades da molécula, bem como o material adsorvente e os complexos mecanismos de adsorção afetam a capacidade de recuperação do CAG, sendo também importante considerar o uso de um solvente adequado. Muñoz-Morales et al. [87] mostraram que 88% de clopiralide foi recuperado em 450 mL de metanol, enquanto apenas 21,2% de percloroetileno e 5% de lindano foram recuperados em 120 mL de metanol em quatro etapas de 30 mL de metanol cada. A baixa recuperação do lindano mostra que a tecnologia ainda requer muito esforço para ser aplicada com eficiência. Uma vez que a eletro-oxidação do lindano é bastante eficaz em metanol puro, mais análises físico-químicas são necessárias para entender completamente os mecanismos de adsorção/dessorção desse poluente.

1.6. Considerações gerais

Neste capítulo foram abordadas as novas perspectivas para o uso do metanol no tratamento de impurezas recalcitrantes por técnicas de oxidação eletroquímica e os avanços alcançados nessa direção. O tratamento eletroquímico de soluções contendo diferentes classes de contaminantes em meio metanólico puro mostrou melhora na eficiência de remoção de poluentes em alguns casos. Além disso, menos subprodutos são formados, reduzindo a possibilidade de formação de substâncias mais tóxicas que os compostos originais. Em soluções contendo misturas de metanol e água, há alguma inibição da remoção do poluente devido à competição do metanol pelos radicais hidroxila formados durante o tratamento eletroquímico, e essa influência depende da proporção de metanol na solução e vale salientar que nos estudos apresentados aqui, a quantidade de água era superior à quantidade de metanol nas soluções preparadas com misturas dos dois solventes. Alguns trabalhos recentes mostraram que o metanol pode ser utilizado como estratégia para melhorar a eficiência dos processos de tratamento eletroquímico, pois pode ser usado de forma muito eficaz para pré-concentrar contaminantes combinando técnicas de adsorção em CAG e oxidação anódica, evitando assim as limitações do transporte de massa de soluções diluídas. É importante ressaltar que o tipo de poluente tem impacto direto no processo, pois essas características requerem adsorventes adequados.

Em relação à combinação de processos de adsorção utilizando CA e tratamento eletroquímico, foram apresentadas as diferentes abordagens principais, nas quais CA e eletroquímica estão intimamente relacionadas: i) atuação simultânea de CA como adsorvente e eletrodo; ii) atuação do CA como catalisador heterogêneo fornecendo sítios catalíticos para a interação de poluentes com oxidantes produzidos eletroquimicamente; iii) desempenho do CA como concentrador de poluentes em um processo de duas fases, primeiro adsorvendo poluentes de correntes de água e/ou ar e liberando-os em metanol para a subsequente regeneração eletroquímica do metanol.

Conforme apresentado aqui, a combinação de adsorção com processos eletroquímicos é uma tecnologia promissora para melhorar a eficiência no tratamento de efluentes. Com a pandemia do COVID-19, o mundo estava focado na importância da qualidade e pureza do ar. Pensando nisso e na importância de não espalhar contaminantes no ar e evitar o efeito estufa, novas tecnologias devem ser propostas e a combinação de técnicas pode ser um caminho muito importante. Novos materiais e modificações dos existentes também podem ser desenvolvidos

para melhorar os tratamentos de adsorção e eletroquímicos no CA, bem como a regeneração do solvente usando tecnologia eletroquímica.

1.7. Bibliografia

1. SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, London, v. 8, n. 1, p. 15, 2014.
2. PETROVIĆ, M.; GONZALEZ, S.; BARCELÓ, D. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, Oxford, v. 22, n. 10, p. 685–696, 2003.
3. PALENCIA, M.; LERMA, T. A.; GARCÉS, V.; MORA, M. A.; MARTÍNEZ, J. M.; PALENCIA, S. L. Removal of emergent pollutants of waters. In: PALENCIA, M.; LERMA, T. A.; GARCÉS, V.; MORA, M. A.; MARTÍNEZ, J. M.; PALENCIA, S. L. **Eco-friendly Functional Polymers: An approach from application-targeted green chemistry**, Amsterdam: Elsevier, 2021. p. 327–340.
4. DE LA CRUZ, N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDJEAN, D.; DE ALENCASTRO, L. F.; PULGARÍN, C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, Oxford, v. 46, n. 6, p. 1947–1957, 2012.
5. RAJPUT, P.; THAKUR, A.; DEVI, P. Emerging agrochemicals contaminants: current status, challenges, and technological solutions. In: PRASAD, M. N. V. (ed.). **Agrochemicals detection, treatment and remediation**, Amsterdam: Elsevier, 2020. p. 117–142.
6. “COCKTAIL” OF 27 PESTICIDES FOUND IN WATER OF 1 OUT OF 4 BRAZILIAN CITIES. [s. d.]. Disponível em: <https://reporterbrasil.org.br/2020/02/cocktail-of-27-pesticides-found-in-water-of-1-out-of-4-brazilian-cities/>. Acesso em: 22 set. 2022.
7. WANG, Y.; ZHU, Y. C.; LI, W. Interaction patterns and combined toxic effects of acetamiprid in combination with seven pesticides on honey bee (*Apis mellifera* L.). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 190, p. 110100, 2020.
8. HUANG, P.; LIU, S. S.; XU, Y. Q.; WANG, Y.; WANG, Z. J. Combined lethal toxicities of pesticides with similar structures to *Caenorhabditis elegans* are not necessarily concentration additives. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 286, p. 117207, 2021.
9. SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. a review. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014.

10. MALDONADO, S.; RODRIGO, M.; CAÑIZARES, P.; ROA, G.; BARRERA, C.; RAMIREZ, J.; SÁEZ, C. On the degradation of 17- β estradiol using boron doped diamond electrodes. **Processes**, Basel, v. 8, n. 6, 2020.
11. GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, Oxford, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004.
12. WANG, W.; WANG, A. Perspectives on green fabrication and sustainable utilization of adsorption materials for wastewater treatment. **Chemical Engineering Research and Design**, Amsterdam, v. 187, p. 541–548, 2022.
13. HACIOSMANOĞLU, G. G.; MEJÍAS, C.; MARTÍN, J.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Antibiotic adsorption by natural and modified clay minerals as designer adsorbents for wastewater treatment: a comprehensive review. **Journal of Environmental Management**, London, v. 317, p. 115397, 2022.
14. DADEBO, D.; NASR, M.; FUJII, M.; IBRAHIM, M. G. Bio-coagulation using cicer arietinum combined with pyrolyzed residual sludge-based adsorption for carwash wastewater treatment: a techno-economic and sustainable approach. **Journal of Water Process Engineering**, Amsterdam, v. 49, p. 103063, 2022.
15. ATALLAH AL-ASAD, H.; PARNISKE, J.; QIAN, J.; ALEX, J.; RAMASWAMI, S.; KAETZL, K.; MORCK, T. Development and application of a predictive model for advanced wastewater treatment by adsorption onto powdered activated carbon. **Water Research**, Oxford, v. 217, p. 118427, 2022.
16. CHAI, W. S.; CHEUN, J. Y.; KUMAR, P. S.; MUBASHIR, M.; MAJEED, Z.; BANAT, F.; HO, S. H.; SHOW, P. L. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 296, p. 126589, 2021.
17. BILIŃSKA, L.; GMUREK, M. Novel trends in AOPs for textile wastewater treatment. Enhanced dye by-products removal by catalytic and synergistic actions. **Water Resources and Industry**, Amsterdam, v. 26, p. 100160, 2021.
18. MEDRANO-RODRÍGUEZ, F.; PICOS-BENÍTEZ, A.; BRILLAS, E.; BANDALA, E. R.; PÉREZ, T.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Electrochemical advanced oxidation discoloration and removal of three brown diazo dyes used in the tannery industry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 873, p. 114360, 2020.
19. BRILLAS, E. Recent development of electrochemical advanced oxidation of herbicides. A review on its application to wastewater treatment and soil remediation. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 290, p. 125841, 2021.
20. PUJOL, A. A.; LEÓN, I.; CÁRDENAS, J.; SEPÚLVEDA-GUZMÁN, S.; MANRÍQUEZ, J.; SIRÉS, I.; BUSTOS, E. Degradation of phenols by heterogeneous

electro-Fenton with a Fe₃O₄-chitosan composite and a boron-doped diamond anode. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 337, p. 135784, 2020.

21. CRISPIM, A. C.; DE ARAÚJO, D. M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; SOUZA, F. L.; DOS SANTOS, E. v. Application of electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for the degradation of contaminants in landfill leachate. **Environmental Research**, San Diego, v. 213, p. 113552, 2022.

22. BRILLAS, E. Fenton, photo-fenton, electro-fenton, and their combined treatments for the removal of insecticides from waters and soils. a review. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 284, p. 120290, 2022.

23. BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 166–167, p. 603–643, 2015.

24. MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 202, p. 217–261, 2017.

25. BRITO, L. R. D.; GANIYU, S. O.; DOS SANTOS, E. v.; OTURAN, M. A.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Removal of antibiotic rifampicin from aqueous media by advanced electrochemical oxidation: role of electrode materials, electrolytes and real water matrices. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 396, p. 139254, 2021.

26. ZAIED, B. K.; RASHID, M.; NASRULLAH, M.; ZULARISAM, A. W.; PANT, D.; SINGH, L. A comprehensive review on contaminants removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation process. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 726, p. 138095, 2020.

27. SHEN, M.; ZHANG, Y.; ALMATRAFI, E.; HU, T.; ZHOU, C.; SONG, B.; ZENG, Z.; ZENG, G. Efficient removal of microplastics from wastewater by an electrocoagulation process. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 428, p. 131161, 2022.

28. XIE, S.; LI, C.; LIAO, P.; WANG, J.; CHEN, J.; QIAN, A.; ZHANG, Y.; WEI, T.; CHENG, D.; JIA, M. Experimental and modeling evidence of hydroxyl radical production in iron electrocoagulation as a new mechanism for contaminant transformation in bicarbonate electrolyte. **Water Research**, Oxford, v. 220, p. 118662, 2022.

29. YASASVE, M.; MANJUSHA, M.; MANOJJ, D.; HARIHARAN, N. M.; SAI PREETHI, P.; ASAITHAMBI, P.; KARMEGAM, N.; SARAVANAN, M. Unravelling the emerging carcinogenic contaminants from industrial waste water for prospective remediation by electrocoagulation – a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 307, p. 136017, 2022.

30. LUO, M.; WANG, Z.; FANG, S.; SONG, B.; CAO, P.; LIU, H.; YANG, Y. Removal and toxic forecast of microplastics treated by electrocoagulation: Influence of dissolved organic matter. **Chemosphere**, Oxford, v. 308, p. 136309, 2022.
31. FARHADI, S.; AMINZADEH, B.; TORABIAN, A.; KHATIBIKAMAL, V.; ALIZADEH FARD, M. Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation, photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxi-photoelectrocoagulation processes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 219–220, p. 35–42, 2012.
32. CAI, J.; ZHOU, M.; LIU, Y.; SAVALL, A.; GROENEN SERRANO, K. Indirect electrochemical oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using electrochemically-generated persulfate. **Chemosphere**, Oxford, v. 204, p. 163–169, 2018.
33. CANO, A.; CAÑIZARES, P.; BARRERA-DÍAZ, C.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Use of conductive-diamond electrochemical-oxidation for the disinfection of several actual treated wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 211–212, p. 463–469, 2012.
34. MYBURGH, D. P.; AZIZ, M.; ROMAN, F.; JARDIM, J.; CHAKAWA, S. Removal of COD from industrial biodiesel wastewater using an integrated process: electrochemical-oxidation with IrO₂-Ta₂O₅/Ti anodes and chitosan powder as an adsorbent. **Environmental Processes**, Cham, v. 6, n. 4, p. 819–840, 2019.
35. YANG, B.; TANG, J. Electrochemical oxidation treatment of wastewater using activated carbon electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 13, n. 1, p. 1096–1104, 2018.
36. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; PANIZZA, M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. **Current Opinion in Electrochemistry**, Amsterdam, v. 11, p. 62–71, 2018.
37. RODRIGO, M. A.; OTURAN, M. A.; OTURAN, N. Electrochemically assisted remediation of pesticides in soils and water: a review. **Chemical Reviews**, Washington, v. 114, n. 17, p. 8720–8745, 2014.
38. CAÑIZARES, P.; LOBATO, J.; PAZ, R.; RODRIGO, M. A.; SÁEZ, C. Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. **Water Research**, Oxford, v. 39, n. 12, p. 2687–2703, 2005.
39. MUÑOZ, M.; LLANOS, J.; RASCHITOR, A.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Electrocoagulation as the key for an efficient concentration and removal of oxyfluorfen from liquid wastes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 56, n. 11, p. 3091–3097, 2017.

40. RASCHITOR, A.; LLANOS, J.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Novel integrated electrodialysis/electro-oxidation process for the efficient degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Chemosphere**, Oxford, v. 182, p. 85–89, 2017.
41. EL-ZEFTAWY, A. M. Focus on the chemical value of methanol. **Journal of King Saud University - engineering sciences**, Amsterdam, v. 7, p. 209–254, 1995.
42. OTT, J.; GRONEMANN, V.; PONTZEN, F.; FIEDLER, E.; GROSSMANN, G.; KERSEBOHM, D. B.; WEISS, G.; WITTE, C. Methanol. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Weinheim, Germany, 2012.
43. ARAYA, S. S.; LISO, V.; CUI, X.; LI, N.; ZHU, J.; SAHLIN, S. L.; JENSEN, S. H.; NIELSEN, M. P.; KÆR, S. K. A review of the methanol economy: the fuel cell route. **Energies**, Basel, v. 13, n. 3, p. 596, 2020.
44. OLAH, G. A. Beyond oil and gas: the methanol economy. **Angewandte Chemie - international edition**, Weinheim, v. 44, n. 18, p. 2636–2639, 2005.
45. LI, P.; GONG, S.; LI, C.; LIU, Z. Analysis of routes for electrochemical conversion of CO₂ to methanol. **Clean Energy**, Oxford, v. 6, n. 1, p. 202–210, 2022.
46. ARMINIO-RAVELO, J. A.; ESCUDERO-ESCRIBANO, M. Strategies toward the sustainable electrochemical oxidation of methane to methanol. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, Amsterdam, v. 30, p. 100489, 2021.
47. JIANG, H.; ZHANG, L.; HAN, Z.; TANG, Y.; SUN, Y.; WAN, P.; CHEN, Y.; ARGYLE, M. D.; FAN, M. Direct conversion of methane to methanol by electrochemical methods. **Green Energy & Environment**, Beijing, v. 7, n. 6, p. 1132–1142, 2022.
48. KIM, R. S.; SURENDRANATH, Y. Electrochemical reoxidation enables continuous methane-to-methanol catalysis with aqueous Pt salts. **ACS Central Science**, Washington, v. 5, n. 7, p. 1179–1186, 2019.
49. ARNARSON, L.; SCHMIDT, P. S.; PANDEY, M.; BAGGER, A.; THYGESEN, K. S.; STEPHENS, I. E. L.; ROSSMEISL, J. Fundamental limitation of electrocatalytic methane conversion to methanol. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 20, n. 16, p. 11152–11159, 2018.
50. JANG, J.; SHEN, K.; MORALES-GUIO, C. G. Electrochemical direct partial oxidation of methane to methanol. **Joule**, Cambridge, v. 3, n. 11, p. 2589–2593, 2019.
51. YOVANOVICH, M.; DA SILVA, A. J.; DE SOUZA, R. F. B.; USSUI, V.; NETO, A. O.; LAZAR, D. R. R. Conversion of methane to methanol using WO₃/TiO₂ porous photocatalyst. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 16, n. 7, p. 1–14, 2021.

52. GLÜSEN, A.; MÜLLER, M.; STOLTEN, D. 45% cell efficiency in DMFCs via process engineering. **Fuel Cells**, Weinheim, v. 20, n. 4, p. 507–514, 2020.
53. GWAK, G.; KIM, D.; LEE, S.; JU, H. Studies of the methanol crossover and cell performance behaviors of high temperature-direct methanol fuel cells (HT-DMFCs). **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 43, n. 30, p. 13999–14011, 2018.
54. KOTHEKAR, K. P.; THOMBRE, S. B.; MALLICK, R. K. Estimation of kinetic and electric parameters of liquid feed passive DMFCs. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 42, n. 38, p. 24358–24371, 2017.
55. BAYRAMOĞLU, M.; CIĞEROĞLU, Z.; KAZAN, E. S. Experimental evaluation of the efficiency performance of the DMFC. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, Hoboken, v. 39, n. 6, 2020.
56. ZHANG, X.; XIA, Y.; GONG, X.; GENG, P.; GAO, Z.; WANG, Y. Preparation of sulfonated polysulfone/sulfonated titanium dioxide hybrid membranes for DMFC applications. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 137, n. 32, 2020.
57. BONG, S.; HAN, D. Mesopore-controllable carbon aerogel and their highly loaded PtRu anode electrocatalyst for DMFC applications. **Electroanalysis**, Weinheim, v. 32, n. 1, p. 104–111, 2020.
58. YAQOUB, L.; NOOR, T.; IQBAL, N.; NASIR, H.; ZAMAN, N.; RASHEED, L.; YOUSUF, M. Development of an efficient non-noble metal based anode electrocatalyst to promote methanol oxidation activity in DMFC. **ChemistrySelect**, Weinheim, v. 5, n. 20, p. 6023–6034, 2020.
59. VINODH, R.; ATCHUDAN, R.; KIM, H.-J.; YI, M. Recent advancements in polysulfone based membranes for fuel cell (PEMFCs, DMFCs and AMFCs) applications: a critical review. **Polymers**, Basel, v. 14, n. 2, 2022.
60. CHIANG, T. H.; HSU, J.-W. Improved the methanol electro-oxidation and carbon monoxide tolerance for direct methanol fuel cells using strontium molybdate. **Catalysts**, Basel, v. 12, n. 7, p. 676, 2022.
61. ZHANG, B.; YANG, F.; ZHANG, X.; WU, N.; LIU, B.; LI, Y. Construction of graphene-wrapped Pd/TiO₂ hollow spheres with enhanced anti-CO poisoning capability toward photoassisted methanol oxidation reaction. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, Washington, v. 9, n. 3, p. 1352–1360, 2021.
62. HOQUE, N.; BARUAH, M. J.; BIMAN, A. H.; BISWAS, S.; GOGOI, G.; DUTTA, R.; BANIA, K. K. Impregnating rhodium (0) sites through zeolite-Y templation in a hybrid Rh-Ni catalyst for alcohol electro-oxidation with low CO poisoning. **ACS Applied Energy Materials**, Washington, v. 5, n. 5, p. 6118–6128, 2022.

63. ZHU, L.; SHEN, D.; LUO, K. H. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 389, p. 122102, 2020.
64. MARTÍN DE VIDALES, M. J.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Electrolysis of progesterone with conductive-diamond electrodes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Hoboken, v. 87, n. 8, p. 1173–1178, 2012.
65. NÉLIEU, S.; KERHOAS, L.; EINHORN, J. Atrazine degradation by ozonation in the presence of methanol as scavenger. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, Abingdon, v. 65, n. 1–4, p. 297–311, 1996.
66. MARTÍN DE VIDALES, M. J.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Removal of triclosan by conductive-diamond electrolysis and sonoelectrolysis. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, Hoboken, v. 88, n. 5, p. 823–828, 2013.
67. TANG, P.; JIANG, W.; LYU, S.; BRUSSEAU, M. L.; XUE, Y.; QIU, Z.; SUI, Q. Mechanism of carbon tetrachloride reduction in ferrous ion activated calcium peroxide system in the presence of methanol. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 362, p. 243–250, 2019.
68. TANG, P.; JIANG, W.; LYU, S.; WU, Y.; QIU, Z.; SUI, Q. Application of glutamate to enhance carbon tetrachloride (CT) degradation by Fe(II) activated calcium peroxide in the presence of methanol: CT removal performance and mechanism. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 236, p. 116259, 2020.
69. GONZALEZ, M. C.; LE ROUX, G. C.; ROSSO, J. A.; BRAUN, A. M. Mineralization of CCl₄ by the UVC-photolysis of hydrogen peroxide in the presence of methanol. **Chemosphere**, Oxford, v. 69, n. 8, p. 1238–1244, 2007.
70. DOMINGUEZ, C. M.; RODRIGUEZ, V.; MONTERO, E.; ROMERO, A.; SANTOS, A. Methanol-enhanced degradation of carbon tetrachloride by alkaline activation of persulfate: kinetic model. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 666, p. 631–640, 2019.
71. COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 39, n. 11–12, p. 1857–1862, 1994.
72. ASGHAR, H. M. A.; HUSSAIN, S. N.; BROWN, N. W.; ROBERTS, E. P. L. Comparative adsorption–regeneration performance for newly developed carbonaceous adsorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, New York, v. 69, p. 90–98, 2019.

73. JESWANI, H. K.; GUJBA, H.; BROWN, N. W.; ROBERTS, E. P. L.; AZAPAGIC, A. Removal of organic compounds from water: life cycle environmental impacts and economic costs of the Arvia process compared to granulated activated carbon. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 89, p. 203–213, 2015.
74. MOHAMMAD, H.; MARTIN, A. D.; HILL, P. I.; HODSON, N.; BROWN, N.; ROBERTS, E. P. L. Effect of electrochemical regeneration on the surface of a graphite adsorbent loaded with an organic contaminant. **International Journal of Environmental Science and Technology**, New York, v. 17, n. 6, p. 3131–3142, 2020.
75. SUFIANI, O.; ELISADIKI, J.; MACHUNDA, R. L.; JANDE, Y. A. C. Modification strategies to enhance electrosorption performance of activated carbon electrodes for capacitive deionization applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 848, p. 113328, 2019.
76. LOBATO-PERALTA, D. R.; DUQUE-BRITO, E.; AYALA-CORTÉS, A.; ARIAS, D. M.; LONGORIA, A.; CUENTAS-GALLEGOS, A. K.; SEBASTIAN, P. J.; OKOYE, P. U. Advances in activated carbon modification, surface heteroatom configuration, reactor strategies, and regeneration methods for enhanced wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxford, v. 9, n. 4, p. 105626, 2021.
77. MARIANA, M.; ABDUL, A. K.; MISTAR, E. M.; YAHYA, E. B.; ALFATAH, T.; DANISH, M.; AMAYREH, M. Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption. **Journal of Water Process Engineering**, Amsterdam, v. 43, p. 102221, 2021.
78. MURPHY, G. W.; COOPER, J. L.; HUNTER, J. A.; GILLAM, W. S.; JOHNSON, S.; HOROWITZ, R. H. Activated carbon used as electrodes in electrochemical demineralization of saline water. Washington, **United States Department of the Interior**, 1969.
79. CAÑIZARES, P.; LOBATO, J.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; RODRIGO, M. A. Combined adsorption and electrochemical processes for the treatment of acidic aqueous phenol wastes. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 34, n. 1, p. 111–117, 2004.
80. CAÑIZARES, P.; DOMÍNGUEZ, J. A.; RODRIGO, M. A.; VILLASEÑOR, J.; RODRÍGUEZ, J. Effect of the current intensity in the electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes at an activated carbon and steel anode. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 38, n. 10, p. 3779–3785, 1999.
81. COTILLAS, S.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; CRETESCU, I.; RODRIGO, M. A. Removal of 2,4-D herbicide in soils using a combined process based on washing and adsorption electrochemically assisted. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 194, p. 19–25, 2018.

82. QUINTERO-JAIME, A. F.; CAZORLA-AMORÓS, D.; MORALLÓN, E. Effect of surface oxygen groups in the electrochemical modification of multi-walled carbon nanotubes by 4-amino phenyl phosphonic acid. **Carbon**, Oxford, v. 165, p. 328–339, 2020.
83. GONZÁLEZ-GAITÁN, C.; RUIZ-ROSAS, R.; MORALLON, E.; CAZORLA-AMORÓS, D. Modificación de la química superficial de los materiales carbonosos. un aspecto clave para mejorar sus aplicaciones. **Boletín del Grupo Español del Carbón**, Zaragoza, v. 45, p. 22–31, 2017.
84. ALI, I.; VAN EYCK, K.; DE LAET, S.; DEWIL, R. Recent advances in carbonaceous catalyst design for the in situ production of H₂O₂ via two-electron oxygen reduction. **Chemosphere**, Oxford, v. 308, p. 136127, 2022.
85. PAN, Z. L.; QIAN, X. F. Porous carbons for use in electro-fenton and fenton-like reactions. **New Carbon Materials**, Amsterdam, v. 37, n. 1, p. 180–195, 2022.
86. ZHOU, W.; XIE, L.; GAO, J.; NAZARI, R.; ZHAO, H.; MENG, X.; SUN, F.; ZHAO, G.; MA, J. Selective H₂O₂ electrosynthesis by O-doped and transition-metal-O-doped carbon cathodes via O₂ electroreduction: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 410, p. 128368, 2021.
87. MUÑOZ-MORALES, M.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Improvement of electrochemical oxidation efficiency through combination with adsorption processes. **Journal of Environmental Management**, London, v. 262, p. 110364, 2020.
88. MUÑOZ-MORALES, M.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. A new strategy for the electrolytic removal of organics based on adsorption onto granular activated carbon. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 90, p. 47–50, 2018.
89. GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á. Efficient treatment for textile wastewater through sequential electrocoagulation, electrochemical oxidation and adsorption processes: Optimization and toxicity assessment. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 878, 2020.
90. GANESAN, S.; AMIRTHALINGAM, M.; ARIVALAGAN, P.; GOVINDAN, S.; PALANISAMY, S.; LINGASSAMY, A. P.; PONNUSAMY, V. K. Absolute removal of ciprofloxacin and its degraded byproducts in aqueous solution using an efficient electrochemical oxidation process coupled with adsorption treatment technique. **Journal of Environmental Management**, London, v. 245, p. 409–417, 2019.
91. HOANG, N. T.; HOLZE, R. A Combination of electrochemical and adsorption techniques for degradation and removal of pesticide Padan 95SP (95% Cartap) from water. **Russian Journal of Electrochemistry**, New York, v. 56, n. 6, p. 492–505, 2020.

92. CLEMATIS, D.; PANIZZA, M. Application of boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of real wastewaters. **Current Opinion in Electrochemistry**, Amsterdam, v. 30, p. 100844, 2021.
93. SANTOS, J. E. L.; DE MOURA, D. C.; DA SILVA, D. R.; PANIZZA, M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Application of TiO₂-nanotubes/PbO₂ as an anode for the electrochemical elimination of Acid Red 1 dye. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v. 23, n. 2, p. 351–360, 2019.
94. MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A.; BRILLAS, E. A critical review over the electrochemical disinfection of bacteria in synthetic and real wastewaters using a boron-doped diamond anode. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, Oxford, v. 25, n. 4, p. 100926, 2021.
95. PANIZZA, M.; SIRÉS, I.; CERISOLA, G. Anodic oxidation of mecoprop herbicide at lead dioxide. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 38, n. 7, 2008.
96. UĞURLU, M.; VAIZOĞULLAR, A. I.; YILMAZ, I.; GÜNBELDEK, M.; CHAUDHARY, A. J. Electro catalytic oxidation of reactive orange 122 in wastewater by using three-dimensional electrochemical reactor (3DER). **Journal of the Chemical Society of Pakistan**, Karachi, v. 40, n. 3, p. 475–486, 2018.
97. YUAN, M.; YAN, F.; CHEN, Y.; LUO, J.; LI, Z. A three-dimensional electrochemical oxidation system with α -Fe₂O₃ /PAC as the particle electrode for ammonium nitrogen wastewater treatment. **RSC Advances**, Cambridge, v. 10, n. 15, p. 8773–8779, 2020.
98. GHANBARLOU, H.; PEDERSEN, N. L.; NIKBAKHT FINI, M.; MUFF, J. Synergy optimization for the removal of dye and pesticides from drinking water using granular activated carbon particles in a 3D electrochemical reactor. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 27, n. 18, p. 22206–22213, 2020.
99. PEDERSEN, N. L.; NIKBAKHT FINI, M.; MOLNAR, P. K.; MUFF, J. Synergy of combined adsorption and electrochemical degradation of aqueous organics by granular activated carbon particulate electrodes. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 208, p. 51–58, 2019.
100. TANG, W.; LIANG, J.; HE, D.; GONG, J.; TANG, L.; LIU, Z.; WANG, D.; ZENG, G. Various cell architectures of capacitive deionization: Recent advances and future trends. **Water Research**, Oxford, v. 150, p. 225–251, 2019.
101. LÓPEZ-BERNABEU, S.; RUIZ-ROSAS, R.; QUIJADA, C.; MONTILLA, F.; MORALLÓN, E. Enhanced removal of 8-quinolinecarboxylic acid in an activated carbon cloth by electroadsorption in aqueous solution. **Chemosphere**, Oxford, v. 144, p. 982–988, 2016.

102. LI, X.; CHEN, S.; LI, L.; QUAN, X.; ZHAO, H. Electrochemically enhanced adsorption of nonylphenol on carbon nanotubes: kinetics and isotherms study. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 415, p. 159–164, 2014.
103. WANG, S.; LI, X.; ZHANG, Y.; QUAN, X.; CHEN, S.; YU, H.; ZHAO, H. Electrochemically enhanced adsorption of PFOA and PFOS on multiwalled carbon nanotubes in continuous flow mode. **Chinese Science Bulletin**, Beijing, v. 59, n. 23, p. 2890–2897, 2014.
104. YANG, B. Electrochemical oxidation treatment of wastewater using activated carbon electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, Belgrade, v. 13, n. 1, p. 1096–1104, 2018.
105. SUN, Z.; LI, S.; DING, H.; ZHU, Y.; WANG, X.; LIU, H.; ZHANG, Q.; ZHAO, C. Electrochemical/Fe³⁺/peroxymonosulfate system for the degradation of acid orange 7 adsorbed on activated carbon fiber cathode. **Chemosphere**, Oxford, v. 241, p. 125125, 2020.
106. LÓPEZ-CÁZARES, M. I.; ISAACS-PÁEZ, E. D.; ASCACIO-VALDÉS, J.; AGUILAR-GONZÁLEZ, C. N.; RANGEL-MENDEZ, J. R.; CHAZARO-RUIZ, L. F. Electro-assisted naproxen adsorption followed by its electrodegradation and simultaneous electroreactivation of the activated carbon electrode. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 258, 2021.
107. RIBES, D.; MORALLÓN, E.; CAZORLA-AMORÓS, D.; OSORIO, F.; GARCÍA-RUIZ, M. J. Electroadsorption of bromide from natural water in granular activated carbon. **Water**, Basel, v. 13, n. 5, p. 598, 2021.
108. FENG, L.; LI, X.; GAN, L.; XU, J. Synergistic effects of electricity and biofilm on Rhodamine B (RhB) degradation in three-dimensional biofilm electrode reactors (3D-BERs). **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 290, p. 165–175, 2018.
109. ZHAO, Z.; WANG, X.; ZHU, G.; WANG, F.; ZHOU, Y.; DONG, W.; WANG, H.; SUN, F.; XIE, H. Enhanced removal of Cu-EDTA in a three-dimensional electrolysis system with highly graphitic activated biochar produced via acidic and K₂FeO₄ treatment. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 430, p. 132661, 2022.
110. GHANBARLOU, H.; PEDERSEN, N. L.; SIMONSEN, M. E.; MUFF, J. Nitrogen-doped graphene iron-based particle electrode outperforms activated carbon in three-dimensional electrochemical water treatment systems. **Water**, Basel, v. 12, n. 11, p. 1–16, 2020.
111. ZHANG, T.; LIU, Y.; YANG, L.; LI, W.; WANG, W.; LIU, P. Ti–Sn–Ce/bamboo biochar particle electrodes for enhanced electrocatalytic treatment of coking wastewater in a three-dimensional electrochemical reaction system. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 258, p. 120273, 2020.

112. WANG, X.; ZHAO, Z.; WANG, H.; WANG, F.; DONG, W. Decomplexation of Cu-1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid by a three-dimensional electrolysis system with activated biochar as particle electrodes. **Journal of Environmental Sciences**, Beijing, v. 124, p. 630–643, 2023.
113. DARGAHI, A.; NEMATOLLAHI, D.; ASGARI, G.; SHOKOOHI, R.; ANSARI, A.; SAMARGHANDI, M. R. Electrodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide from aqueous solution using three-dimensional electrode reactor with G/ β -PbO₂ anode: Taguchi optimization and degradation mechanism determination. **RSC Advances**, Cambridge, v. 8, n. 69, p. 39256–39268, 2018.
114. SHI, H.; WANG, Q.; NI, J.; XU, Y.; SONG, N.; GAO, M. Highly efficient removal of amoxicillin from water by three-dimensional electrode system within granular activated carbon as particle electrode. **Journal of Water Process Engineering**, Amsterdam, v. 38, p. 101656, 2020.
115. BURY, N. A.; MUMFORD, K. A.; STEVENS, G. W. The electro-Fenton regeneration of granular activated carbons: degradation of organic contaminants and the relationship to the carbon surface. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 416, p. 125792, 2021.
116. DING, J.; ZHAO, Q.-L.; ZHANG, J.; JIANG, J.-Q.; LI, W.; YU, H.; HUANG, L.-K.; ZHANG, Y.-S. Hybrid electrooxidation and adsorption process for the removal of ammonia in low concentration chloride wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 24, n. 6, p. 5098–5105, 2017.
117. XIAO, Y.; HILL, J. M. Mechanistic insights for the electro-Fenton regeneration of carbon materials saturated with methyl orange: dominance of electrodesorption. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 367, p. 59–67, 2019.
118. JIAO, Y.; MA, L.; TIAN, Y.; ZHOU, M. A flow-through electro-fenton process using modified activated carbon fiber cathode for orange II removal. **Chemosphere**, Oxford, v. 252, p. 126483, 2020.
119. ZHOU, W.; MENG, X.; DING, Y.; RAJIC, L.; GAO, J.; QIN, Y.; ALSHAWABKEH, A. N. “Self-cleaning” electrochemical regeneration of dye-loaded activated carbon. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 100, p. 85–89, 2019.
120. ROBLES, I.; BECERRA, E.; BARRIOS, J. A.; MAYA, C.; JIMÉNEZ, B.; RODRÍGUEZ-VALADEZ, F. J.; RIVERA, F.; GARCÍA-ESPINOZA, J. D.; GODÍNEZ, L. A. Inactivation of helminth eggs in an electro-fenton reactor: towards full electrochemical disinfection of human waste using activated carbon. **Chemosphere**, Oxford, v. 250, p. 126260, 2020.
121. ESCUDERO-CURIEL, S.; ACEVEDO-GARCÍA, V.; SANROMÁN, M. Á.; PAZOS, M. Eco-approach for pharmaceutical removal: thermochemical waste

valorisation, biochar adsorption and electro-assisted regeneration. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 389, p. 138694, 2021.

122. GARCIA-RODRIGUEZ, O.; VILLOT, A.; OLVERA-VARGAS, H.; GERENTE, C.; ANDRES, Y.; LEFEBVRE, O. Impact of the saturation level on the electrochemical regeneration of activated carbon in a single sequential reactor. **Carbon**, Oxford, v. 163, p. 265–275, 2020.

123. TRELLU, C.; OTURAN, N.; KEITA, F. K.; FOURDRIN, C.; PECHAUD, Y.; OTURAN, M. A. Regeneration of activated carbon fiber by the electro-Fenton process. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 52, n. 13, p. 7450–7457, 2018.

124. TRELLU, C.; GIBERT-VILAS, M.; PECHAUD, Y.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. Clofibric acid removal at activated carbon fibers by adsorption and electro-fenton regeneration – Modeling and limiting phenomena. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 382, p. 138283, 2021.

125. FERRÁNDEZ-GÓMEZ, B.; CAZORLA-AMORÓS, D.; MORALLÓN, E. Feasibility of electrochemical regeneration of activated carbon used in drinking water treatment plant. reactor configuration design at a pilot scale. **Process Safety and Environmental Protection**, Amsterdam, v. 148, p. 846–857, 2021.

126. FERRÁNDEZ-GÓMEZ, B.; RUIZ-ROSAS, R.; BEAUMONT, S.; CAZORLA-AMORÓS, D.; MORALLÓN, E. Electrochemical regeneration of spent activated carbon from drinking water treatment plant at different scale reactors. **Chemosphere**, Oxford, v. 264, p. 128399, 2021.

127. GARCÍA-ESPINOZA, J. D.; ROBLES, I.; RODRÍGUEZ-VALADEZ, F. J.; RODRÍGUEZ-GARCÍA, A.; RAMÍREZ, J. A.; HERNÁNDEZ-ITURRIAGA, M.; GODÍNEZ, L. A. Electro-fenton systems for “on-site” sanitary wastewater treatment: towards an off-grid technology for developing countries. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxford, v. 10, n. 3, p. 107954, 2022.

128. GARCÍA-ESPINOZA, J. D.; ROBLES, I.; DURÁN-MORENO, A.; GODÍNEZ, L. A. Study of simultaneous electro-Fenton and adsorption processes in a reactor containing porous carbon electrodes and particulate activated carbon. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 895, p. 115476, 2021.

129. DE MELLO, R.; RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J. Electro-oxidation of tetracycline in methanol media on DSA[®]-Cl₂. **Chemosphere**, Oxford, v. 273, p. 129696, 2021.

130. DE MELLO, R.; ARIAS, A. N.; MOTHEO, A. J.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Production of value-added substances from the electrochemical oxidation of volatile organic compounds in methanol medium. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 440, p. 135803, 2022.

131. SHARIF, F.; ROBERTS, E. P. L. Electrochemical oxidation of an organic dye adsorbed on tin oxide and antimony doped tin oxide graphene composites. **Catalysts**, Basel, v. 10, n. 2, p. 263, 2020.

132. MUÑOZ-MORALES, M.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. A new electrochemically-based process for the removal of perchloroethylene from gaseous effluents. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 361, p. 609–614, 2019.

133. MUÑOZ-MORALES, M.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Enhanced electrolytic treatment for the removal of clopyralid and lindane. **Chemosphere**, Oxford, v. 234, p. 132–138, 2019.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS E PLANEJAMENTO
EXPERIMENTAL (PORTUGUÊS)

A presente tese de doutorado foi desenvolvida no Laboratório de Eletroquímica Interfacial e Ambiental do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, em colaboração com o Laboratório de Engenharia Eletroquímica e Meio Ambiente do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Castilla-La Mancha.

O objetivo principal do trabalho foi avaliar a combinação das tecnologias de adsorção em CAG e eletroquímica para melhorar a eficiência do tratamento eletroquímico de efluentes com baixa concentração de poluentes e de correntes gasosas contaminadas. Para alcançar esse objetivo, em primeiro lugar foi necessária a verificação da possibilidade da aplicação de processos eletroquímicos em soluções contendo metanol puro, uma vez que esse solvente é utilizado na etapa de dessorção do contaminantes do CAG, utilizando os ânodos do tipo ativo, DSA[®], e não ativo, DDB. Dessa forma, o objetivo principal da tese pode ser dividido nos seguintes objetivos específicos:

1. Analisar a eficiência do DSA[®] e do DDB aplicados ao tratamento eletroquímico de contaminantes orgânicos em soluções com metanol como solvente;
2. Desenvolver um sistema para o tratamento de soluções aquosas contaminadas com benzeno por meio da combinação das técnicas de adsorção em CAG, posterior dessorção utilizando metanol e, finalmente, oxidação eletroquímica;
3. Desenvolver um sistema para o tratamento de corrente gasosas contaminadas com benzeno por meio da combinação das técnicas de adsorção em CAG, posterior dessorção utilizando metanol e, finalmente, oxidação eletroquímica;
4. Avaliar a capacidade de regeneração do CAG por meio da dessorção utilizando metanol.

Devido à grande quantidade de tipos de contaminantes, foram selecionados a tetraciclina, representando a classe dos fármacos, e benzeno, como representante da classe dos compostos orgânicos voláteis (COV), como moléculas-modelo. Adicionalmente, o tratamento de soluções contaminadas por tolueno e xileno, outros exemplares de COVs, também foi realizado. No entanto, como essas substâncias são derivadas do benzeno, foi dado um foco maior nesse contaminante, uma vez que o mesmo pode servir como base para prever os mecanismos de degradação dos demais COVs. Tendo em conta essas considerações, foi proposto o seguinte planejamento experimental:

1. A possibilidade de utilização do DSA[®] como ânodo no tratamento de soluções contaminadas com tetraciclina em meio metanólico foi avaliada e os resultados estão apresentados e discutidos no Capítulo 4. Até onde se sabe, foi a primeira vez que a utilização desse tipo de eletrodo no tratamento de soluções metanólicas foi reportada. Foi realizada a comparação da eficiência do tratamento com o DDB em NaCl e H₂SO₄ como eletrólitos;
2. Da mesma forma, o tratamento de soluções contaminadas com os COVs benzeno, tolueno e xileno em meio metanólico puro foi avaliado mediante a utilização do DSA[®] e do DDB. Os resultados estão apresentados e discutidos no Capítulo 5;
3. Um sistema foi desenvolvido para o tratamento de soluções aquosas contendo baixa concentração de benzeno combinando as técnicas de adsorção em CAG e oxidação eletroquímica. Os resultados obtidos pela utilização desse sistema estão apresentados e discutidos no Capítulo 6;
4. O tratamento de correntes gasosas contaminadas por benzeno foi realizado utilizando-se um sistema semelhante àquele utilizado no tratamento de soluções aquosas. Os resultados e sua discussão estão apresentados no Capítulo 7.

CAPITULO 2

OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN
EXPERIMENTAL (ESPAÑOL)

La presente tesis doctoral fue desarrollada en el Laboratorio de Electroquímica Interfacial y Ambiental del Departamento de Química Física del Instituto de Química de São Carlos, Universidad de São Paulo, en colaboración con el Laboratorio de Ingeniería Electroquímica y Ambiental del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla-La Mancha.

El objetivo principal de este trabajo fue evaluar la combinación de tecnologías de adsorción en CAG y electroquímica para mejorar la eficiencia del tratamiento electroquímico de efluentes que contienen bajas concentraciones de contaminantes y corrientes de gases contaminados. Para lograr este objetivo, primero es necesario verificar la posibilidad de aplicar procesos electroquímicos en soluciones que contengan metanol puro, ya que este solvente se utiliza en la etapa de desorción de contaminantes del CAG, utilizando los ánodos del tipo activo, DSA[®], y no activo, DDB. Así, el objetivo principal de la tesis se puede dividir en los siguientes objetivos específicos:

1. Analizar la eficiencia de DSA[®] y DDB aplicados en el tratamiento electroquímico de contaminantes orgánicos en soluciones con metanol como solvente;
2. Desarrollar un sistema para el tratamiento de soluciones acuosas contaminadas con benceno combinando las técnicas de adsorción en CAG, posterior desorción con metanol y, finalmente, oxidación electroquímica;
3. Desarrollar un sistema para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con benceno combinando las técnicas de adsorción en CAG, posterior desorción con metanol y, finalmente, oxidación electroquímica;
4. Evaluar la capacidad de regeneración de CAG por desorción con metanol.

Debido a la gran cantidad de tipos de contaminantes, se seleccionaron como moléculas modelo la tetraciclina, que representa la clase de fármacos, y el benceno, que representa la clase de compuestos orgánicos volátiles (COV). Además, también se llevó a cabo el tratamiento de soluciones contaminadas por tolueno y xileno, otros ejemplos de COV. Sin embargo, como estas sustancias son derivadas del benceno, se le dio mayor atención a este contaminante, ya que puede servir como base para predecir los mecanismos de degradación de otros COV. Teniendo en cuenta estas consideraciones, se propuso el siguiente diseño experimental:

1. Se evaluó la posibilidad de usar DSA[®] como ánodo en el tratamiento de soluciones contaminadas con tetraciclina en medio metanólico y los resultados se presentan y discuten en el Capítulo 4. Hasta donde sabemos, esta fue la primera vez que se ha

utilizado el DSA[®] como electrodo en el tratamiento de soluciones metanólicas. Se realizó una comparación de la eficiencia del tratamiento con DDB con NaCl y H₂SO₄;

2. Asimismo, se evaluó el tratamiento de soluciones contaminadas con los COVs benceno, tolueno y xileno en medio metanólico mediante DSA[®] y DDB. Los resultados se presentan y discuten en el Capítulo 5;
3. Se desarrolló un sistema para el tratamiento de soluciones acuosas que contienen bajas concentraciones del contaminante, combinando las técnicas de adsorción en CAG y oxidación electroquímica. Los resultados obtenidos mediante el uso de este sistema se presentan y discuten en el Capítulo 6;
4. El tratamiento de las corrientes gaseosas contaminadas con benceno se realizó mediante un sistema similar al utilizado en el tratamiento de soluciones acuosas. Los resultados y su discusión se presentan en el Capítulo 7.

CHAPTER 2

OBJECTIVES AND EXPERIMENTAL
PLANNING (ENGLISH)

The present PhD thesis was developed in the Laboratory of Interfacial and Environmental Electrochemistry of the Department of Physical Electrochemistry of the Institute of Chemistry of São Carlos, University of São Paulo, in collaboration with the Laboratory of Electrochemical Engineering and Environment of the Department of Chemical Engineering of the University of Castilla-La Mancha.

The main objective of the work was to assess the combination of granular activated carbon (GAC) adsorption and electrochemical technologies to improve the efficiency of electrochemical treatment of effluents containing low concentration of pollutants and contaminated gas streams. To achieve this goal, first of all, it is necessary to verify the possibility of applying electrochemical processes in solutions containing pure methanol using the active-type DSA[®] anodes, and the non-active type (boron-doped diamond, BDD), once this solvent is used in the desorption step of contaminants from GAC. Thus, the main objective of the thesis can be divided into the following specific objectives:

1. To analyze the efficiency of DSA[®] and BDD applied to the electrochemical treatment of organic contaminants in solutions with methanol as the solvent;
2. To develop a system for the treatment of aqueous solutions contaminated with benzene, combining the techniques of adsorption on GAC, subsequent desorption with methanol and, finally, electrochemical oxidation;
3. To develop a system for the treatment of gas streams contaminated with benzene combining the techniques of adsorption on GAC, subsequent desorption using methanol, and finally electrochemical oxidation;
4. To assess the regenerative capacity of GAC by desorption with methanol.

Due to the large number of contaminant types, tetracycline, representing the class of pharmaceuticals, and benzene, representing the class of volatile organic compounds (VOCs), were selected as model molecules. In addition, treatment of solutions contaminated with toluene and xylene, two other VOCs, was also performed. However, as these substances are derived from benzene, more focus was placed on this contaminant, since it can serve as a basis for predicting the degradation mechanisms of the other VOCs. In view of these considerations, the following experimental planning was proposed:

1. The possibility of using DSA[®] as an anode in the treatment of solutions contaminated with tetracycline in pure methanol medium was assessed and the

results are presented and discussed in Chapter 4. To the best of our knowledge, this was the first time that the use of this type of electrode in the treatment of solutions with pure methanol as solvent was reported. Comparison of the treatment efficiency with BDD in NaCl and H₂SO₄ as electrolytes was also performed;

2. Similarly, the treatment of solutions contaminated with VOCs benzene, toluene, and xylene in pure methanol medium was assessed by using DSA[®] and BDD. The results are presented and discussed in Chapter 5;
3. A system was developed for the treatment of aqueous solutions containing low concentration of benzene by combining the techniques of adsorption on GAC and electrochemical oxidation. The results obtained by using this system are presented and discussed in Chapter 6;
4. The treatment of benzene-contaminated gas streams was performed using a system similar to that used for the treatment of aqueous solutions. The results and their discussion are presented in Chapter 7.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Conforme mencionado anteriormente, a presente Tese foi desenvolvida e contou com a estrutura do Laboratório de Eletroquímica Interfacial e Ambiental do Instituto de Química de São Carlos e do Laboratório de Engenharia Eletroquímica e Meio Ambiente da Universidade de Castilla-La Mancha. Além disso, contou com a estrutura da Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos – CAQI. A seguir estão descritos os materiais e métodos utilizados.

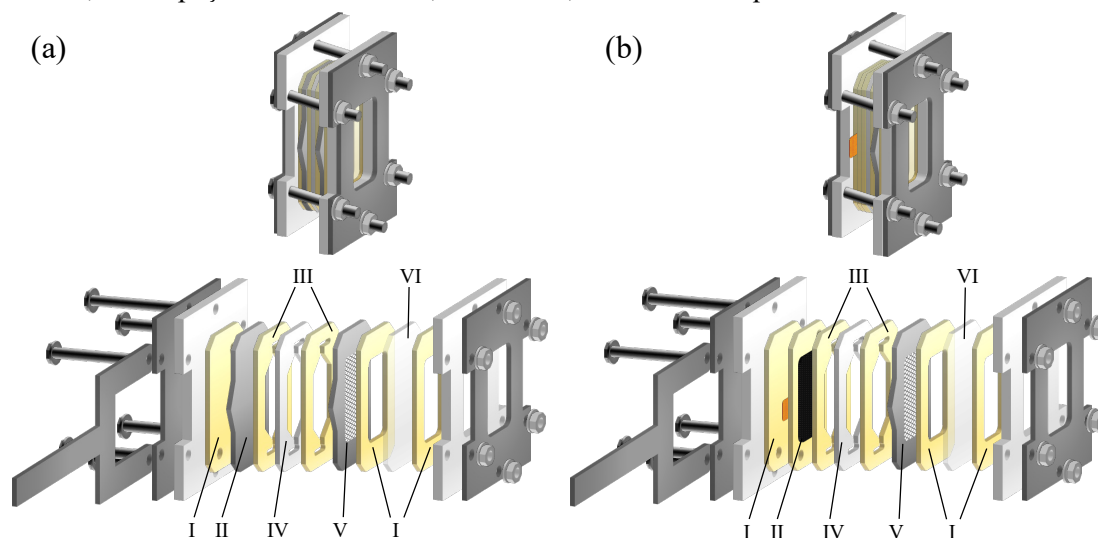
3.1. Eletrodos e células eletroquímicas

Para efeitos de comparação da eficiência no tratamento eletroquímico de soluções preparadas com metanol puro, foram utilizados dois ânodos com características distintas, um ânodo ativo e um ânodo não ativo. Como representante ativo, foi utilizado um ânodo do tipo MOM comercial, o DSA[®], que apresenta composição nominal $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$, fornecido pela DeNora (Brasil). Foram utilizados dois eletrodos de DDB, sendo um deles fornecido pela CONDIAS gmbH (Alemanha), preparado sobre um substrato de nióbio (Nb/DDB) e outro fornecido pela Adamant Technologies (atualmente NeoCoat/WaterDiam, França), preparado sobre um substrato de silício (Si/DDB). O ânodo foi alocado em uma célula eletroquímica de fluxo do tipo filtro-prensa de compartimento único, semelhante à descrita por Gomes et al. [1]. No caso dos experimentos realizados utilizando o DSA[®] ou o Si/DDB, um cátodo de titânio foi utilizado. Ambos os eletrodos possuem uma área geométrica aparente estimada em 14,81 cm² (para a célula utilizada no tratamento da tetraciclina) e 13,5 cm² (para a célula utilizada no tratamento dos COVs). A distância entre o ânodo e o cátodo é de 4 mm, limitada por borracha Viton[®], usada como isolante, e espaçadores de Teflon[®], conforme representados na Figura 3.1. O sistema utilizado com o anodo de Nb/DDB continha um cátodo de aço inoxidável, ambos com uma área geométrica aparente de 80 cm², conforme representado na Figura 3.2. Em todos os sistemas, antes da utilização da célula eletroquímica, o ânodo foi polarizado por 20 min em soluções H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ a 40 mA cm⁻² para remover quaisquer impurezas da superfície.

3.2. Reagentes e soluções

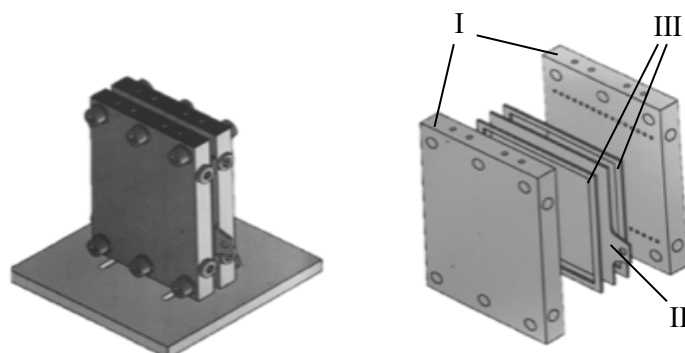
Cloridrato de tetraciclina (TeC, C₂₂H₂₄N₂O₈.HCl, >95%), tolueno anidro (C₆H₅CH₃, 99,8%) e p-xileno (C₆H₄(CH₃)₂, 99%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Benzeno (C₆H₆, 99,7%) foi obtido da OmniSolv. O metanol grau HPLC (99,9%) utilizado no Brasil foi

Figura 3.1 – Célula eletroquímica de fluxo do tipo filtro-prensa de compartimento único. I: Limitadores de borracha Viton[®]; II: Eletrodos DSA[®] (a) e Si/DDB (b); III: Limitadores de borracha Viton[®] próximos ao eletrodo; IV: Espaçadores de Teflon[®]; V: Cátodo; VI: Janela de quartzo.



Fonte: Próprio autor.

Figura 3.2 – Célula eletroquímica de fluxo do tipo filtro-prensa de compartimento único. I: Cátodo; II: Eletrodo Nb/DDB; III: Espaçadores/seladores de monômero de etileno propileno dieno.



Fonte: Próprio autor.

adquirido da Panreac Química. Na Espanha, o metanol grau HPLC (99,9%) foi adquirido da Scharlau, bem como o ácido sulfúrico (95-98%) utilizado como eletrólito-suporte. Hexano grau HPLC (98,5%) foi fornecido pela VWR Chemicals e foi utilizado na extração líquido-líquido das amostras analisadas por cromatografia gasosa (CG). Acetonitrila grau HPLC (99,98 – J. T. Baker) e ácido oxálico P. A. (99,5 – 102,5% - Synth) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foram utilizados juntamente com metanol como fase móvel nas análises de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) realizadas no Brasil. Hélio utilizado como gás de arraste para as análises de CG foi obtido da Air Liquide e filtrado previamente utilizando um filtro de cartucho de hidrocarboneto fornecido

pela Thermo Fischer Scientific. CAG (BD Carbon GR 10.3) foi adquirido da Barcelonesa. Todos os reagentes foram utilizados como recebidos sem purificação adicional.

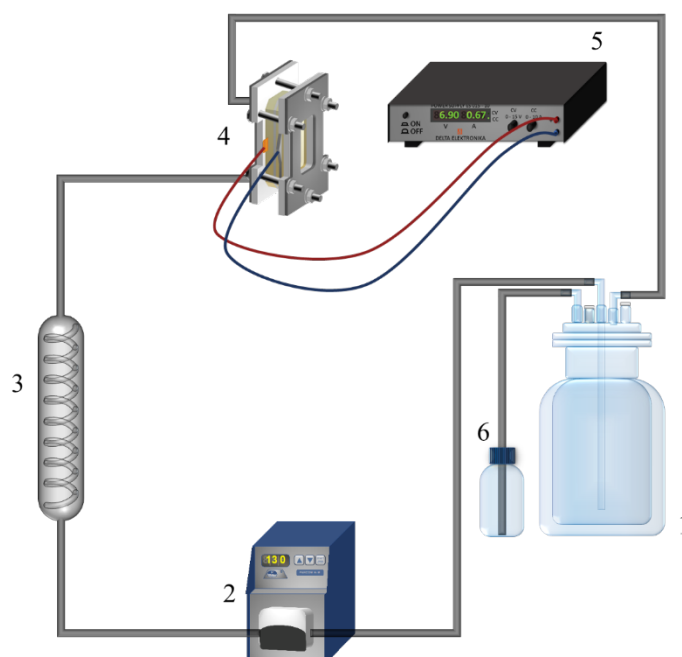
As soluções utilizadas no tratamento eletroquímico foram preparadas utilizando-se metanol ou água ultra-pura (Milli-Q, Millipore Inc., resistividade: $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$). A concentração de TeC foi de 100 mg L^{-1} para as soluções em meio aquoso ou metanólico puros e na mistura metanol/água, no qual 2,5% (v/v) de água foi utilizado. Como eletrólito-suporte, foram adicionados NaCl ou H_2SO_4 a uma concentração de 0,050 e $0,017 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. A diferença na concentração dos eletrólitos-suporte foi utilizada para que a força iônica fosse mantida constante em $0,050 \text{ mol L}^{-1}$. O volume de solução tratado em cada experimento foi de 700 mL. Na oxidação eletroquímica dos COVs a concentração foi de 300 mg L^{-1} para o benzeno e o tolueno e 200 mg L^{-1} para o xileno, devido à limitada solubilidade do xileno em água. Nesse caso, soluções ternárias também foram preparadas a uma concentração de 200 mg L^{-1} de cada composto, uma vez que essas substâncias podem coexistir no meio ambiente por serem liberadas a partir das mesmas fontes [2]. H_2SO_4 foi utilizado como eletrólito-suporte em uma concentração de $0,050 \text{ mol L}^{-1}$. Adicionalmente, soluções com outros valores de concentração inicial dos poluentes podem ter sido utilizadas e estão indicadas no texto.

3.3. Configuração experimental

3.3.1. Sistema de tratamento eletroquímico com DSA[®], Si/DDB e Nb/DDB

O tratamento por oxidação anódica de soluções contaminadas com TeC e os COVs foi realizado utilizando-se configurações experimentais semelhantes, conforme representado na Figura 3.3. No caso das soluções de TeC, um reservatório encamisado (1) com capacidade de 700 mL foi utilizado, enquanto que para os COVs, um reservatório com capacidade para 1 L foi utilizado. A solução foi mantida em recirculação utilizando uma bomba peristáltica (2) responsável por bombear a solução através de um trocador de calor (3) posicionado antes da entrada da solução na célula eletroquímica (4). Ao sair da célula eletroquímica, a solução retornava para o reservatório. A temperatura da solução era mantida constante a $21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ utilizando-se um banho termostático. Uma fonte de tensão (5) foi utilizada para controlar a intensidade da corrente aplicada durante o tratamento. Um tanque de hexano (6) foi utilizado em uma das saídas do reservatório para que os gases emitidos pudessem ser absorvidos e analisados.

Figura 3.3 – Esquema de instalação de eletro-oxidação. (1) reservatório, (2) bomba peristáltica, (3) coluna trocadora de calor, (4) célula eletroquímica de fluxo de filtro prensa com DSA[®] ou Si/DDB como ânodo e placa de titânio como cátodo, (5) fonte de corrente, (6) tanque de hexano líquido.



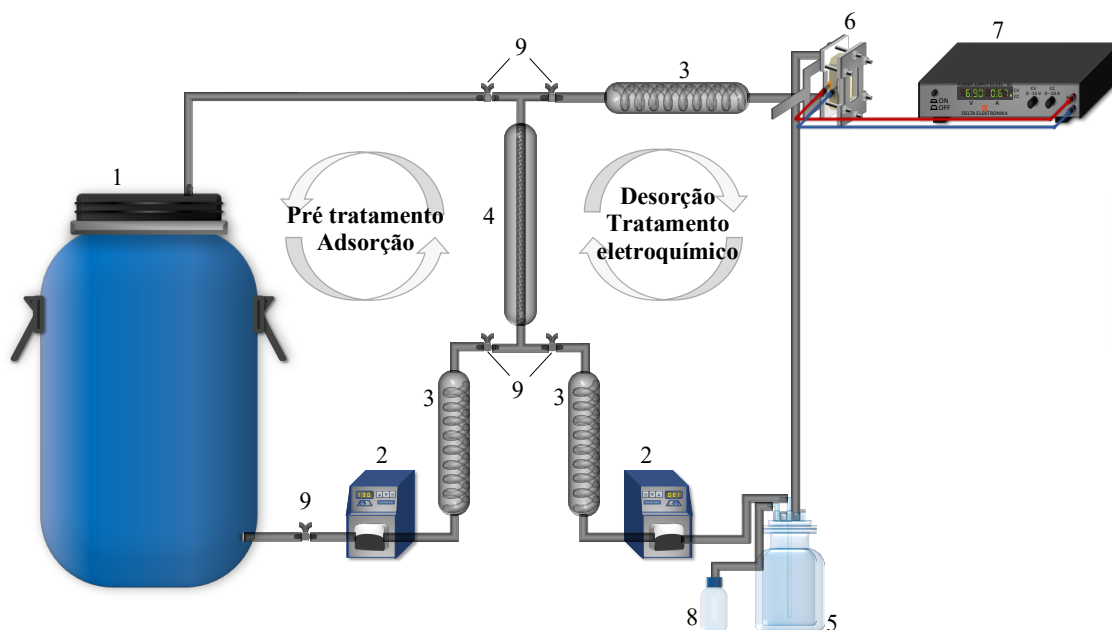
Fonte: Próprio autor.

No tratamento das soluções de TeC, a vazão foi controlada em 42 L h⁻¹. Enquanto que no tratamento das soluções contendo COVs, a vazão foi mantida a 30 L h⁻¹. A densidade de corrente utilizada durante o tratamento de TeC foi de 10 mA cm⁻². Esse valor foi fixado, pois, em teste prévio utilizando-se 20 mA cm⁻², a degradação foi muito rápida, não sendo possível se determinar a cinética de degradação. As soluções contendo COVs foram tratadas em diferentes densidades de corrente (30 – 100 mA cm⁻²). Os valores utilizados para cada experimento são indicados no texto.

3.3.2. Sistema de tratamento combinando adsorção e oxidação eletroquímica para soluções aquosas

A configuração experimental em escala laboratorial para os processos de adsorção, dessorção e oxidação eletroquímica está representada na Figura 3.4. Consistiu de em dois sistemas que funcionam de forma independente e são controlados por válvulas (9). O primeiro, que corresponde à etapa de adsorção e funciona como um pré-tratamento, é composto por um tanque com capacidade de 50 L (1), uma bomba peristáltica (2) para controle de vazão, um trocador de calor (3), seguido de uma coluna de adsorção (4, vidro encamisado com

Figure 3.4 – Configuração experimental: (1) reservatório de 50 L; (2) bomba peristáltica; (3) trocador de calor; (4) coluna de adsorção; (5) reservatório de 1 L; (6) célula de fluxo de filtro-prensa contendo um Nb/DDB; (7) fonte de alimentação; (8) frasco com hexano; (9) válvulas.



Fonte: Próprio autor.

comprimento de 0,5 m e diâmetro interno de 0,05 m). Para a próxima etapa, ou seja, o sistema de desorção/degradação, as válvulas do primeiro sistema são fechadas e as deste sistema são abertas, permitindo que 1 L de metanol recircule de um reservatório com capacidade de 1 L (5), que é bombeado por uma bomba peristáltica (2) através de um trocador de calor (3), seguido pela coluna de adsorção (4). Outro trocador de calor (3) é usado antes da entrada da célula eletroquímica (6) contendo um ânodo Nb/DDB para manter a temperatura em 25 °C. Uma fonte de alimentação (7) é usada para controlar a densidade de corrente aplicada. Há também um frasco (9) contendo hexano, que atuava como frasco lavador dos gases que poderiam ser gerados ou escapar do reservatório durante a degradação.

No estudo da eficiência da combinação dos processos, uma solução de 50 L contendo 5 g de benzeno (concentração 100 mg L⁻¹) foi utilizada para se comprovar a eficiência de adsorção do CAG durante o pré-tratamento. A coluna de adsorção foi preenchida com CAG e a vazão foi controlada em 50 L h⁻¹. A etapa de desorção foi realizada com 1 L de metanol. Duas situações foram analisadas, na primeira delas, chamada de Experimento I, o processo de desorção foi realizado com metanol puro, originando em uma solução com alta concentração do contaminante. Em seguida, foi adicionado H₂SO₄ 0,050 mol L⁻¹ como eletrólito-suporte e realizada a etapa de oxidação eletroquímica em um sistema semelhante ao representado na

Figura 3.3, no qual o metanol com o benzeno não recircula pela coluna de adsorção. A segunda, chamada de Experimento II, o processo de dessorção foi realizado com metanol contendo o eletrólito-suporte (H_2SO_4 $0,050 \text{ mol L}^{-1}$) e a oxidação eletroquímica foi iniciada após 15 min (metanol com o contaminante recircula pela coluna de adsorção).

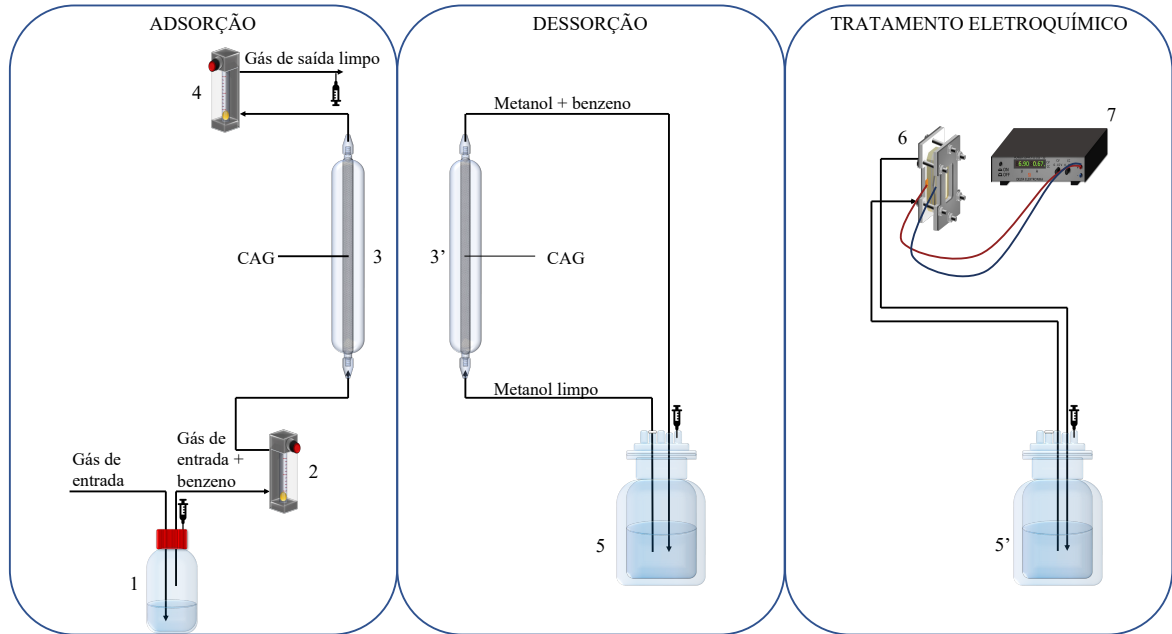
3.3.3. Sistema de tratamento combinando adsorção e oxidação eletroquímica para correntes gasosas

A configuração experimental em escala de laboratório para o tratamento de correntes gasosas em três etapas é representada na Figura 3.5. A etapa de adsorção inclui um reservatório com 100 mL benzeno (1), onde o gás atmosférico de entrada é borbulhado para obter uma corrente de gás sintético poluído. A vazão de entrada de gás contaminado com benzeno ($6,0$, $12,0$ ou $18,0 \text{ L h}^{-1}$) é controlado por um rotâmetro (2) antes de entrar na coluna de adsorção (3, vidro encamisado com comprimento de $0,5 \text{ m}$ e diâmetro interno de $0,05 \text{ m}$) preenchida com $\sim 15 \text{ g}$ de CAG. Outro rotâmetro (4) é utilizado na saída da coluna de adsorção para verificar a vazão da corrente de gás na saída, que deve ser igual à vazão de entrada, caso contrário indica vazamento no sistema. A saturação do CAG com o contaminante foi verificada pela análise das amostras coletadas na saída do rotâmetro (4). O CAG utilizado na etapa de adsorção foi aquecido por 12 h em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

O sistema de dessorção era muito simples. Metanol (500 mL) contendo $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 como eletrólito-suporte foi bombeado de um reservatório com capacidade para 1 L (5) para a coluna de adsorção (3'), onde o CAG saturado com o contaminante é regenerado e então retorna ao reservatório.

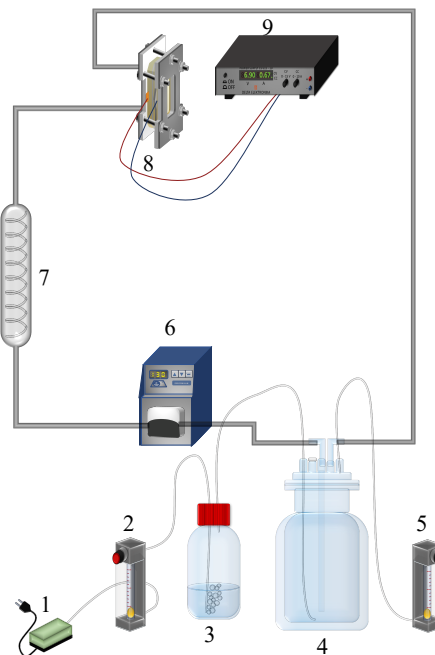
A solução final de metanol com alta concentração de benzeno (5') foi tratada eletroquimicamente usando uma célula eletroquímica de fluxo tipo filtro-prensa (6) com um ânodo Si/DDB e uma placa de aço inoxidável como cátodo, ambos com área geométrica aparente de $13,5 \text{ cm}^2$. Uma fonte de alimentação (7) foi usada para se controlar a densidade de corrente aplicada. A eletrólise foi realizada com densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} em modo galvanostático. O pH inicial foi aproximadamente $1,5$ e não foram observadas alterações significativas durante o processo eletroquímico.

Figure 3.5 – Configuração experimental para as etapas de adsorção, dessorção e tratamento eletroquímico. (1) frasco de vidro com benzeno; (2) rotâmetro de entrada; (3) coluna de adsorção preenchida com CAG; (3') coluna de adsorção preenchida com CAG saturada com benzeno; (4) rotâmetro de saída; (5) reservatório com metanol limpo; (5') reservatório com solução de benzeno altamente concentrada; (6) célula eletroquímica de fluxo tipo filtro-prensa; (7) fonte de alimentação. Símbolo da seringa: pontos de coleta de amostras.



Fonte: Próprio autor.

Figure 3.6 – Configuração experimental para o sistema de absorção simultâneo ao tratamento eletroquímico. (1) compressor de ar; (2) rotâmetro de entrada; (3) frasco de vidro com benzeno; (4) reservatório; (5) rotâmetro de saída; (6) bomba peristáltica; (7) trocador de calor; (8) célula eletroquímica de fluxo de filtro prensa; (9) fonte de alimentação.



Fonte: Próprio autor.

3.3.4. Sistema de tratamento de absorção simultâneo ao tratamento eletroquímico

Na Figura 3.6 está representada a configuração experimental utilizada para os ensaios de tratamento de correntes gasosas contaminadas com benzeno pelas técnicas de absorção simultânea a oxidação eletroquímica. Um compressor de ar (1) foi utilizado para a geração da corrente de ar que passava por um rotâmetro (2) antes de ser borbulhado em um frasco (3) contendo 100 mL de benzeno. Em seguida, a corrente gasosa contaminada é borbulhada em 1 L de metanol contido em um reservatório com capacidade de 1 L (4). Um rotâmetro (5) foi colocado em uma das saídas do reservatório para controlar a vazão de gás de saída e para efeitos de balanço de massa, uma vez que se pode verificar a concentração de benzeno não absorvido no metanol. O metanol contaminado por benzeno foi recirculado pelo sistema de tratamento eletroquímico utilizando-se uma bomba peristáltica (6). Assim como nos demais sistemas de tratamento, uma coluna trocadora de calor (7) foi posicionada na entrada da célula eletroquímica (8) para manter a temperatura da solução em 25 °C. Uma fonte de alimentação (9) foi usada para controlar a densidade de corrente aplicada. As eletrólises foram realizadas com densidades de corrente de 25 – 75 mA cm⁻² e a vazão de gás de entrada foi variada de 6 – 18 L h⁻¹.

3.3.5. Testes de adsorção/dessorção

A adsorção do benzeno no CAG foi avaliada tanto para soluções como para benzeno em fase gasosa. No caso das amostras líquidas, foram utilizados 100 mL de soluções de 300 mg L⁻¹ de benzeno em metanol ou água milli-Q como solventes. As soluções de benzeno foram misturadas com diferentes quantidades de CAG (de 0,01 a 0,50 g) para obter os diferentes perfis de adsorção. Os experimentos foram realizados em frascos de vidro borosilicato hermeticamente fechados de 250 mL colocados em banho termostático a 25 °C. Os experimentos com benzeno em fase gasosa consistiram na adição de 35 µL de benzeno em frascos de vidro de borosilicato (350 mL) hermeticamente fechados de forma a obter uma concentração de 100 mg L⁻¹. Diferentes quantidades de CAG (de 0,01 a 0,50 g) também foram adicionadas aos frascos para obter os diferentes perfis de adsorção. Os frascos contendo as soluções ou benzeno a ser volatilizado foram mantidos sob agitação magnética a 180 rpm por 48 h para garantir o equilíbrio termodinâmico.

Os testes de dessorção foram realizados com procedimento semelhante: as soluções

Tabela 3.1 - Equações não lineares para os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich.

Modelo de isoterma	Equação não linear
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$

Fonte: Adaptado de [3].

aquosas foram filtradas e o CAG contendo benzeno adsorvido foi misturado com 30 mL de metanol. No caso das amostras de benzeno em fase gasosa, após a etapa de adsorção, os frascos foram abertos por 10 minutos para deixar o benzeno não adsorvido sair do frasco e 30 mL de metanol foram adicionados ao frasco com o GAC contendo benzeno adsorvido.

Os dados de equilíbrio termodinâmico foram modelados usando-se as equações dos modelos de Langmuir e Freundlich (Tabela 3.1). O modelo de Langmuir é um dos mais utilizados para descrever a interação do poluente com o adsorvente durante a adsorção. Os parâmetros correspondem à capacidade máxima de adsorção (q_{max}) do CAG e a constante de equilíbrio de Langmuir (K_L) está relacionada à entalpia de adsorção. No modelo de Freundlich, os parâmetros são a constante isotérmica de Freundlich (K_F), que representa a capacidade de adsorção do CAG, e a intensidade de adsorção ($1/n$).

O pH do ponto de carga zero foi determinado pelo método de desvio de pH, que consistiu no preparo de soluções de NaCl 0,1 mol L⁻¹ ajustando-se o valor do pH_{inicial} entre 2 e 13 com HCl 0,1 mol L⁻¹ ou NaOH 0,1 mol L⁻¹. As soluções foram armazenadas em frascos tampados contendo 1 g de CAG e mantidos sob agitação magnética por 24 h. O pH_{final} foi medido e graficado em relação ao pH_{inicial}. O valor no qual as curvas cruzaram a linha pH_{inicial} = pH_{final} foi tomado como pH do ponto de carga zero.

3.4. Técnicas analíticas

3.4.1. Voltametria cíclica

A resposta voltamétrica para os anodos DSA[®], Nb/DDB e Si/DDB foi realizada em uma célula convencional de três eletrodos de compartimento único. A taxa de varredura foi de 50 mV s⁻¹ controlada usando-se um potenciostato/galvanostato PGSTAT128N (Metrohm Autolab B.V., Holanda), controlado pelo software Nova 2.0. Para isso, os eletrodos DSA[®],

Nb/DDB e Si/DDB foram utilizados como eletrodos de trabalho. Como eletrodo auxiliar, uma placa de titânio foi utilizada no caso do ânodo ativo e uma placa de aço inoxidável para os eletrodos não ativos. Ag/AgCl foi usado como eletrodo de referência. As medidas foram realizadas em diferentes eletrólitos: metanol/NaCl, na presença e na ausência de 100 mg L⁻¹ de TeC ou metanol/H₂SO₄, na presença e na ausência de 100 mg L⁻¹ de TeC ou 200 mg L⁻¹ de benzeno, tolueno ou xileno.

3.4.2. Adsorção e dessorção de nitrogênio e distribuição do tamanho dos poros do CAG

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram realizadas utilizando-se um analisador de adsorção volumétrica Micromeritics ASAP 2020 a -196 °C. Antes das análises, as amostras foram desgaseificadas sob vácuo por 24 h a 200 °C e depois saturadas com nitrogênio (N₂) gasoso. A área de superfície específica foi calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) usando-se dados de adsorção na faixa de pressão relativa (p/p_0) de 0,003 – 1,0. A distribuição do tamanho dos poros foi calculada pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H).

3.4.3. Análises cromatográficas

3.4.3.1. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A concentração de TeC foi monitorada por CLAE (HPLC, Shimadzu, LC-10AD VP) acoplado a um detector de UV (Shimadzu, SPD-10A VP). A fase estacionária utilizada foi uma coluna de fase reversa Ascentis[®] C-18 (Supelco, 3 µm, 150 mm x 4,6 mm). O eluente foi uma mistura de metanol, acetonitrila e ácido oxálico 0,01 mol L⁻¹, em modo isocrático, na proporção volumétrica 40:5:55, operando com vazão de 0,5 mL min⁻¹. A detecção foi realizada a um comprimento de onda de 360 nm e a temperatura do forno mantida a 40°C. A análise dos produtos da reação da oxidação eletroquímica do metanol foi realizada usando-se CLAE (Shimadzu, LC-10AD VP) com uma coluna de troca iônica Aminex[®] (Bio-Rad, HPX-87H, 9 µm, 300 mm x 7,8 mm) conforme descrito por Malpass e Motheo [4] e por Batista et al. [5]. O eluente foi H₂SO₄ 0,0033 mol L⁻¹, operando a um fluxo de 0,6 mL min⁻¹, com detecção em detector de UV (Shimadzu, SPD-10A VP) a um comprimento de onda de 210 nm seguido de

detector de índice de refração (RID-10A VP). O primeiro foi detector foi utilizado para detectar a presença de ácidos carboxílicos e o segundo metanol e formaldeído.

As amostras líquidas coletadas durante os experimentos com COVs foram analisadas diretamente por CLAE (Jasco 2080Plus, Japão) com detector UV-vis e uma coluna Hi-Plex H (Agilent Technologies) para a identificação e quantificação dos possíveis ácidos carboxílicos. Como fase móvel, foi utilizado H_2SO_4 0,005 mol L^{-1} a uma vazão de 0,8 mL min^{-1} . O comprimento de onda utilizado durante a detecção foi de 210 nm.

3.4.3.2. Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

A concentração dos COVs e a identificação e quantificação dos produtos de degradação gerados durante sua oxidação eletroquímica, foram realizadas utilizando-se cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CGMS). Antes da quantificação analítica, as amostras das fases líquida e gasosa passaram por um processo de extração líquido-líquido com hexano. As amostras (1,0 mL de fase líquida ou 5,0 mL de fase gasosa) foram coletadas utilizando-se uma seringa de vidro apropriada em condições normais de pressão e temperatura. Em seguida, as amostras de fase líquida foram misturadas com 3,0 mL de hexano durante 2 minutos utilizando-se um agitador de vórtex. Após a separação das fases, o hexano foi transferido para um frasco (2 mL). As amostras de fase gasosa foram borbulhadas diretamente em 3,0 mL de hexano e, em seguida, o hexano foi transferido para um frasco (2 mL). A concentração do benzeno, tolueno e xileno foi, então, quantificada por CG (Shimadzu Nexis GC-2030) acoplado a um detector de Espectrômetro de Massa (GCMS – QP2020-NX). Uma coluna analítica capilar (SH-Rxi-5Ms 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) foi utilizada e um injetor do tipo *split/splitless* operando no modo *split* com uma razão de 20. O seguinte programa de temperatura foi utilizado: 38 °C (3 min), 40 °C min^{-1} a 75 °C (0 min), 30 °C min^{-1} a 200 °C (1,91 minutos). A temperatura de injeção foi de 200 °C, assim como a temperatura do detector, e a vazão total foi de 42,8 mL min^{-1} (pressão 100,0 kPa) com velocidade linear de 48,3 cm s^{-1} .

3.4.4. Carbono orgânico total

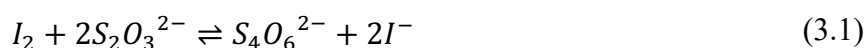
As amostras coletadas para a determinação de carbono orgânico total (COT) foram analisadas usando-se um Analisador Multi N/C 3100 (Analytik Jena). As amostras (2 mL) coletadas no início do experimento foram diluídas para 10 mL. No caso das amostras coletadas durante e ao final do experimento, o volume amostral foi de 4 mL diluídos para 10 mL.

3.4.5. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho das amostras coletadas durante a eletrólise do metanol (utilizada como um branco) foram obtidos por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier-transform Infrared Spectroscopy*). Foi utilizado um espectrômetro FTIR VERTEX 70 (Bruker Corporation) equipado com um módulo de cristal de diamante de reflexão total atenuada (ATR, do inglês *Attenuated Total Reflectance*). Os espectros foram obtidos a uma resolução espectral de 4 cm^{-1} , tendo sido realizadas 32 varreduras para cada um deles.

3.4.6. Quantificação dos oxidantes totais

A concentração dos oxidantes totais produzidos durante o processo de eletrólise foi determinada por titulação iodométrica, de acordo com Andrade [6]. A determinação dos oxidantes totais usando a iodometria é um método indireto, uma vez que os oxidantes reagem com os íons iodeto (I^-) para produzir iodo molecular (I_2), que é quantificado com um redutor padrão. Portanto, para a quantificação dos oxidantes, 10 mL de amostra foram coletadas, às quais foram adicionados 5 mL de uma solução H_2SO_4 (20% v/v) e iodeto de potássio (KI) em excesso (1 g), para que todos os oxidantes reagissem com os íons iodeto. Posteriormente, o iodo produzido foi titulado com uma solução de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($Na_2S_2O_3$) como redutor padrão (Equação 3.1). O ponto final da titulação foi determinado usando-se amido (10 g L^{-1}) como indicador. Desta forma, a concentração dos oxidantes totais ($[Ox_t]$) foi determinada de acordo com a Equação 3.2, na qual $[S_2O_3^{2-}]$ e V_{tit} correspondem à concentração e ao volume de titulante utilizado, respectivamente, 2 é o coeficiente estequiométrico e V_{am} é o volume de amostra analisado.



$$[Ox_t] = \frac{[S_2O_3^{2-}] \times V_{tit}}{2 \times V_{am}} \quad (3.2)$$

3.5. Parâmetros eletroquímicos

3.5.1. Carga elétrica aplicada

Nos processos eletroquímicos, a carga elétrica aplicada (Q) é utilizada para expressar o progresso da reação eletroquímica no lugar do tempo. Os valores de Q são calculados pela Equação 3.3, onde I corresponde à intensidade da corrente aplicada, t ao tempo de tratamento e V ao volume do efluente tratado. A unidade empregada é $Ah L^{-1}$.

$$Q = \frac{I (A) \times t (h)}{V (L)} \quad (3.3)$$

3.5.2. Densidade de corrente

Os valores de densidade de corrente (j) correspondem à quantidade de corrente elétrica que flui através de uma unidade de área do eletrodo, ou seja, a intensidade da energia fornecida ao sistema eletroquímico por unidade de área de superfície do eletrodo. Os valores, geralmente representados em $A m^{-2}$ ou $mA cm^{-2}$ podem ser determinados pela equação 3.4.

$$j = \frac{I (A)}{A (m^2)} \quad (3.4)$$

3.5.3. Consumo elétrico por unidade de volume tratado

A viabilidade econômica do processo foi determinada pelo cálculo do consumo energético do processo (CE) [7]. A determinação do CE foi calculada de acordo com a Equação 3.5, onde I é a intensidade de corrente (A), U o potencial elétrico da célula eletroquímica (V), t o tempo de tratamento (h) e V o volume da solução (m^3).

$$CE (kWh/m^3) = \frac{I \times U \times t}{V} \times 10^{-3} \quad (3.5)$$

3.6. Bibliografia

1. GOMES, L.; MIWA, D. W.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Electrochemical degradation of the dye reactive orange 16 using electrochemical flow-cell. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 22, n. 7, p. 1299–1306, 2011.

2. ABBASI, F.; PASALARI, H.; DELGADO-SABORIT, J. M.; RAFIEE, A.; ABBASI, A.; HOSEINI, M. Characterization and risk assessment of BTEX in ambient air of a Middle Eastern City. **Process Safety and Environmental Protection**, Amsterdam, v. 139, p. 98–105, 2020.
3. JEMUTAI-KIMOSOP, S.; ORATA, F.; SHIKUKU, V. O.; OKELLO, V. A.; GETENGA, Z. M. Insights on adsorption of carbamazepine onto iron oxide modified diatomaceous earth: Kinetics, isotherms, thermodynamics, and mechanisms. **Environmental Research**, San Diego, v. 180, p. 108898, 2020.
4. MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Galvanostatic oxidation of formaldehyde-methanol solutions on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ electrodes using a filter-press cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 31, n. 12, p. 1351–1357, 2001.
5. BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 571, n. 2, p. 273–282, 2004.
6. ANDRADE, J. C. de. Determinações iodométricas. **Revista Chemkeys**, Campinas, n. 2, p. 1–6, 2018.
7. BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 166–167, p. 603–643, 2015.

CAPÍTULO 4

TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DA
TETRACICLINA EM MEIO METANÓLICO

O presente capítulo foi baseado no seguinte documento:

Rodrigo de Mello; Manuel A. Rodrigo; Artur J. Motheo. *Electro-oxidation of tetracycline in methanol media on DSA[®]-Cl₂*. Chemosphere (2021), **273**, 129696.

Dentre os fármacos, os antibióticos formam um dos grupos de maior preocupação da comunidade científica, devido à sua ampla utilização pelos seres humanos e animais para o tratamento de infecções [1]. O corpo dos seres humanos e dos animais não são capazes de metabolizar completamente os antibióticos, por isso são eliminados pelas fezes e urina, e chegam ao meio ambiente via esgoto doméstico [2]. Seu destino em corpos d'água e sua bioacumulação é uma preocupação crescente para a saúde humana e ambiental [3], uma vez que, nos ambientes aquáticos, pode ocorrer a liberação de genes de resistência a antibióticos por bactérias resistentes a eles [4]. Uma vez liberados na água, esses genes podem ser acessados por outras bactérias, levando à evolução e ao crescimento de culturas bacterianas cada vez mais resistentes aos antibióticos. As tetraciclina possuem amplo espectro de atividade antimicrobiana e têm sido utilizadas no tratamento de diversos tipos de infecções bacterianas, além de serem utilizadas na conservação de alimentos e no controle microbiano da fermentação [2].

As estações convencionais de tratamento de água não são capazes de remover completamente estes fármacos e, além disso, contaminantes orgânicos com alta toxicidade podem inibir a ação de microrganismos e até mesmo destruir culturas bacterianas durante o tratamento biológico [5]. Dentre os métodos de remoção de contaminantes, os processos eletroquímicos têm ganhado bastante atenção devido às vantagens em relação aos métodos tradicionais. Eles se mostraram eficientes na remoção de agrotóxicos [6–11], produtos farmacêuticos [2,12–14], produtos de higiene pessoal [15–19], resíduos têxteis [15–19] e outras classes de contaminantes [20–22]. Nesse processo, as propriedades do material do eletrodo são muito importantes e o uso de eletrodos eletrocatalíticos altamente eficientes e estáveis torna os métodos eletroquímicos ainda mais atrativos. Como exemplos de eletrodo, podem-se citar o DSA[®], um eletrodo do tipo MOM amplamente utilizado na indústria cloro-álcali e o DDB. O primeiro se destaca pela geração eletroquímica de substâncias com alto poder oxidativo a partir dos ânions contidos na solução [23], sendo especialmente relevante para a produção de espécies de cloro [24]. Além disso, pode produzir radicais hidroxila, que são fortemente adsorvidos na superfície, tornando esses eletrodos muito ativos para a evolução de O₂ e levando à oxidação seletiva de contaminantes. Por outro lado, o ânodo DDB possui alta capacidade de geração de radicais hidroxila fracamente adsorvidos e apresenta maior sobrepotencial de evolução de oxigênio. Essas características favorecem a oxidação de compostos orgânicos e são menos efetivas para a evolução de O₂ [25].

Apesar disso, o tratamento eletroquímico de resíduos com baixa concentração de contaminantes é comumente ineficiente devido às limitações difusionais que ocorrem na célula eletroquímica e aos altos custos energéticos [11,23,26], conforme descrito no Capítulo 1. Uma alternativa para melhorar a eficiência do processo eletroquímico é a pré-concentração do contaminante. O processo de adsorção é interessante de ser utilizado, pois apresenta baixo custo inicial, alta flexibilidade, simplicidade, fácil operação e alta eficiência, sendo amplamente empregado em estações de tratamento de água. Os mecanismos de adsorção podem ser físicos, químicos ou competitivos. As forças de van der Waals ou de dispersão são responsáveis pelos mecanismos de adsorção físicos. A adsorção química está relacionada com a reação química, que ocorre entre os grupos funcionais presentes na superfície das moléculas adsorventes e adsorvatos [27]. A principal vantagem da adsorção química é a maior seletividade em relação à adsorção física. Neste caso, é muito importante que a substância adsorvida seja removida com um solvente apropriado e, mais do que isso, este solvente deve possuir propriedades que possibilitem sua utilização em processos de oxidação eletroquímica. Até onde sabemos, a eletrólise realizada em meio não aquoso é um assunto novo e há poucos trabalhos na literatura [28,29]. Outros trabalhos incluem a eletro-redução [30–32] ou a síntese orgânica [33,34].

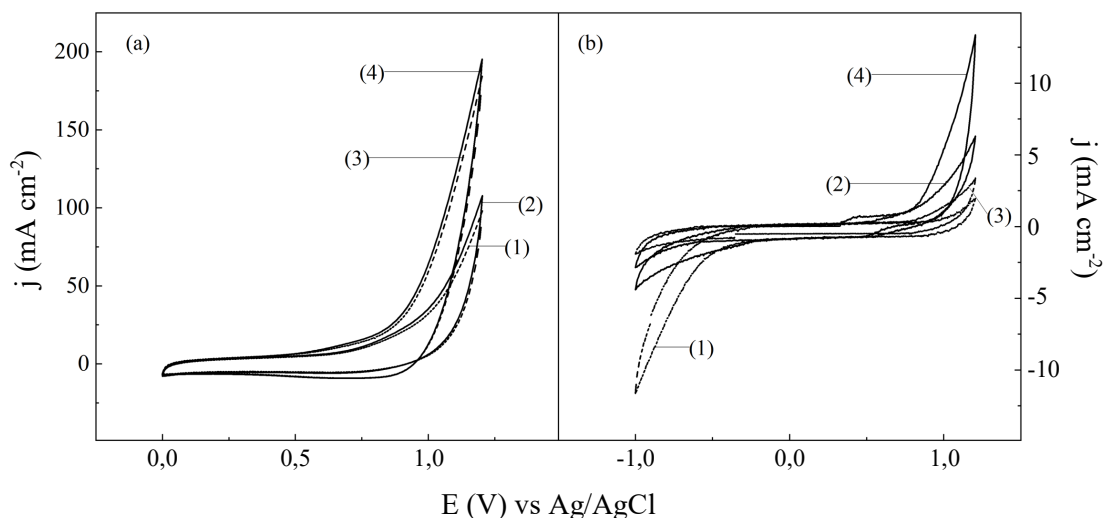
Levando-se em conta esse histórico, o objetivo do trabalho apresentado nesse capítulo foi avaliar a possibilidade da utilização do DSA[®] como ânodo na oxidação eletroquímica de TeC em soluções metanólicas ou metanol/água. Para comparação da eficiência de remoção da TeC, a eletrólise também foi realizada usando-se ânodo Nb/DDB.

4.1. Resultados e discussão

4.1.1. Oxidação eletroquímica da tetraciclina

Na Figura 4.1 estão representados os dados de resposta voltamétrica obtidos para os eletrodos DSA[®] (Figura 4.1a) e Nb/DDB (Figura 4.1b) em diferentes soluções metanólicas, que contêm ânions cloretos ou sulfatos, na presença e na ausência de 100 mg L⁻¹ de TeC. Como se pode observar, as intensidades de corrente são muito maiores no caso do DSA[®] nos quatro eletrólitos testados, apontando para uma atividade eletroquímica superior à do Nb/DDB. Além disso, é importante notar que, com ambos os eletrodos, as intensidades registradas nos eletrólitos contendo sulfato são maiores do que as obtidas nos eletrólitos contendo cloreto, apesar de ambos apresentarem a mesma força iônica. Semelhante ao que ocorre em eletrólitos-

Figura 4.1 – Voltamogramas cíclicos para (a) eletrodos DSA[®] e (b) Nb/DDB com diferentes eletrólitos: (1) metanol/NaCl; (2) metanol/NaCl com 100 mg L⁻¹ de TeC; (3) metanol/H₂SO₄; e (4) metanol/H₂SO₄ com 100 mg L⁻¹ de TeC. Eletrodo auxiliar: placa de Ti para DSA[®] e aço inoxidável para Nb/DDB; Eletrodo de referência: Ag/AgCl. Taxa de varredura: 50 mV s⁻¹.

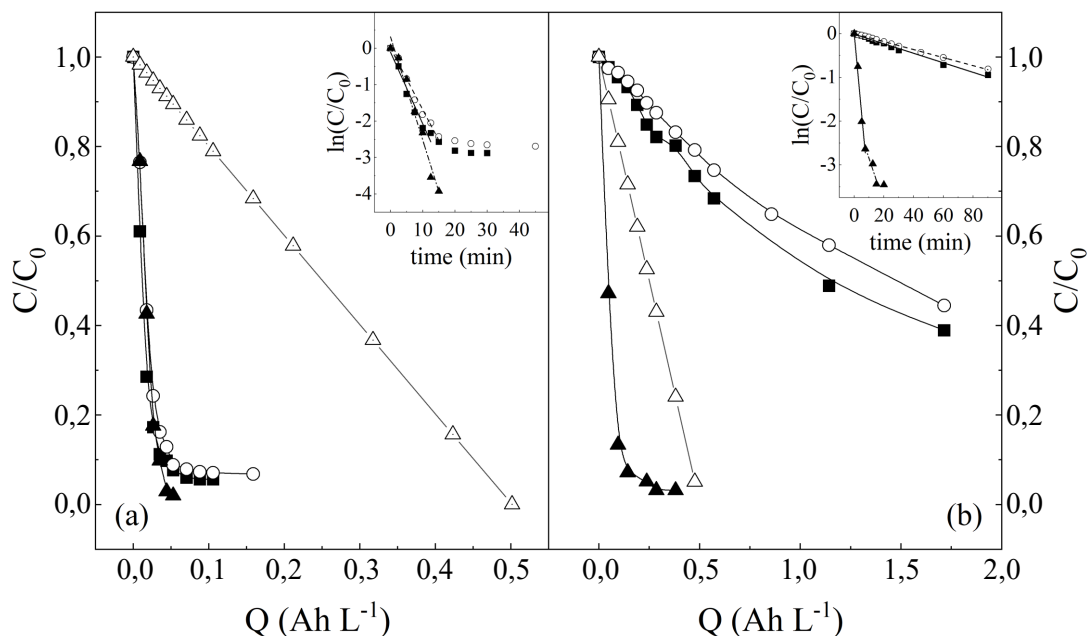


Fonte: Próprio autor.

suporte aquosos [35], uma grande janela eletroquímica foi verificada para o Nb/DDB em meio metanólico, sendo condizente os resultados obtidos por Muñoz-Morales et al. [11]. Esta janela eletroquímica maior indica que os agentes oxidantes podem ser produzidos de forma mais eficiente com eletrodos de diamante [36]. A adição de TeC às soluções leva a um aumento na corrente produzida, indicando que a TeC pode ser oxidada de forma direta na superfície do eletrodo, tanto com o DSA[®] quanto com o Nb/DDB (há uma transferência direta de elétrons). No entanto, as alterações são mais relevantes com o Nb/DDB, ressaltando que a eletrólise direta também é mais significativa na eletrólise feita com este ânodo. Além disso, um pico de oxidação próximo a 0,5 V vs. Ag/AgCl pode ser observado quando TeC está presente, mostrando que TeC pode ser oxidada neste potencial na superfície do ânodo Nb/DDB. Este pico é mascarado pela oxidação dos ânions cloreto ou sulfato nas voltametrias feitas com DSA[®] e, portanto, o pico não é observado nos voltamogramas obtidas para esse eletrodo.

A influência do solvente na remoção eletroquímica do antibiótico foi analisada e os resultados estão representados na Figura 4.2, que mostra a oxidação eletroquímica de soluções de TeC (100 mg L⁻¹) realizada em metanol, água e uma mistura de 97,5% de metanol e 2,5 % de água, utilizando DSA[®] (Figura 4.2.a) e Nb/DDB (Figura 4.2.b) com NaCl como eletrólito

Figura 4.2 – Remoção eletroquímica de TeC (100 mg L^{-1}) em função da carga elétrica instantânea aplicada de soluções de (■) 100% metanol, (○) 97,5% metanol + 2,5% água, (▲) 100% água como solvente e o (Δ) decréscimo teórico. Ânodo: (a) DSA[®] e (b) Nb/DDB. Eletrólito-suporte: NaCl $0,050 \text{ mol L}^{-1}$. Densidade de corrente aplicada: 10 mA cm^{-2} . Inserção: análise cinética considerando-se uma reação de pseudo-primeira ordem.



Fonte: Próprio autor.

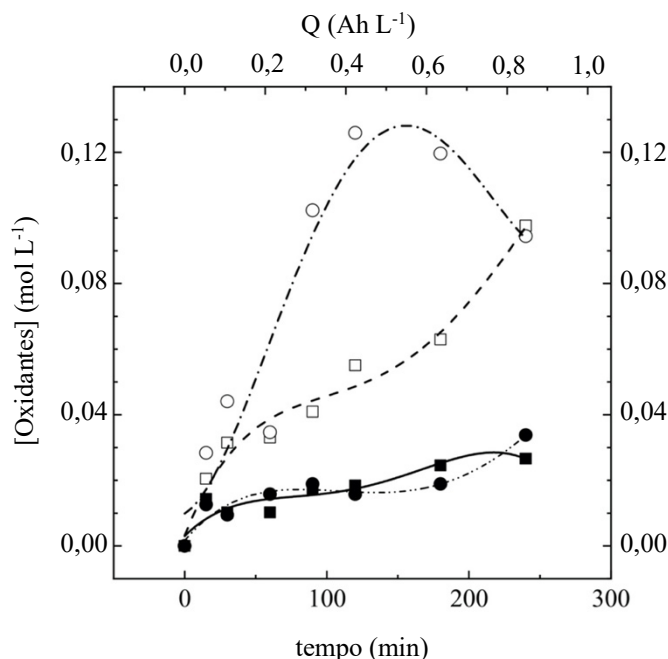
suporte. É possível observar que a TeC foi completa e rapidamente oxidada em todas as soluções usando DSA[®]. Durante os primeiros 10 minutos, a taxa de remoção de TeC foi praticamente a mesma, independentemente do solvente, sendo a carga elétrica aplicada tão baixa quanto $0,05 \text{ Ah L}^{-1}$ suficiente para remover 92% e 98% de TeC de soluções contendo metanol ou água, respectivamente, e 91% da solução composta pela mistura de solventes. Uma vez que o DSA[®] apresenta grande atividade para a produção de cloro quando íons cloreto estão presentes, essa rápida diminuição pode ser explicada em termos de produção de espécies oxidantes de cloro, que pode estar relacionada às alterações sofridas pela TeC por reações químicas de adição deste oxidante. Por outro lado, a eletrólise com o ânodo Nb/DDB mostrou uma remoção muito mais lenta do contaminante em solução metanólica em comparação com soluções aquosas, como visto na Figura 4.2b, e, após 90 min de eletrólise, ainda foi possível detectar a presença de concentrações altas de TeC. Neste caso, após a aplicação de uma carga elétrica de aproximadamente $2,0 \text{ Ah L}^{-1}$, apenas 61% de TeC foram removidos da solução metanólica e 55% da solução de mistura metanol-água. Ao contrário, em meio aquoso, apenas $0,38 \text{ Ah L}^{-1}$ foram necessários para remover quase completamente a TeC usando-se Nb/DDB.

Essa diferença na remoção em comparação com o DSA[®] pode ser explicada pela formação de cloro ser menos efetiva no ânodo de diamante, porque a oxidação eletroquímica de cloretos não para no cloro, mas progride para a formação de perclorato, que é um oxidante muito ineficaz à temperatura ambiente [37]. Para fins de comparação, a diminuição teórica considerando-se uma eficiência de corrente de 100% também é mostrada na Figura 4.2, considerando-se a mineralização completa do antibiótico de acordo com a Equação 4.1. Conforme pode ser observado, com o DSA[®], os decaimentos eletrolíticos observados experimentalmente são mais rápidos do que os decaimentos teóricos para atingir a mineralização completa, sugerindo uma oxidação parcial da molécula bruta com a produção de intermediários (que será confirmado mais adiante neste capítulo). No entanto, para a eletrólise realizada com o Nb/DDB, os resultados sugerem que, em meio aquoso, há uma combustão eletroquímica quase direta, amplamente verificada durante a eletrólise de resíduos diluídos, devido à ação de radicais hidroxila [38,39]. A degradação, apesar de menos eficiente em meio metanólico, também pode indicar uma mineralização quando este eletrodo é utilizado, que não pode ser confirmada nestes testes porque a análise de COT é inútil, uma vez a concentração muito alta de metanol nestes eletrólitos-suporte saturam a medição. Assim, as maiores quantidades de carga elétrica necessárias para a eletrólise com Nb/DDB para remover a mesma porcentagem de TeC usando o DSA[®] (quase dez vezes maior) pode estar mascarando a degradação mais severa dos intermediários com este eletrodo.



Na Figura 4.3 estão representadas as concentrações de oxidantes totais produzidos durante os processos de eletrólise. Em meio aquoso, ambos os eletrodos produzem maior concentração de oxidantes do que em meio metanólico. Este fato impacta diretamente na oxidação eletroquímica da TeC e, conforme observado, a TeC foi removida mais rapidamente quando a água foi usada como solvente. Além disso, usando Nb/DDB em meio aquoso, pode-se verificar uma concentração máxima de produção de oxidantes em torno de 150 min de eletrólise, enquanto que com DSA[®], há um aumento quase linear na concentração de oxidantes nessas condições. É muito importante ter em mente que os oxidantes produzidos por cada eletrodo são diferentes: os eletrodos DSA[®] são muito ativos para a formação de espécies oxidantes de cloro ativas (por exemplo, Cl₂, HClO e ClO⁻) quando Cl⁻ está presente na solução

Figura 4.3 – Concentração de oxidantes produzidos durante a eletrólise em metanol (●, ■) e meio aquoso (○, □) utilizando DSA[®] (quadrado) e Nb/DDB (círculo). Eletrólito: NaCl 0,050 mol L⁻¹.

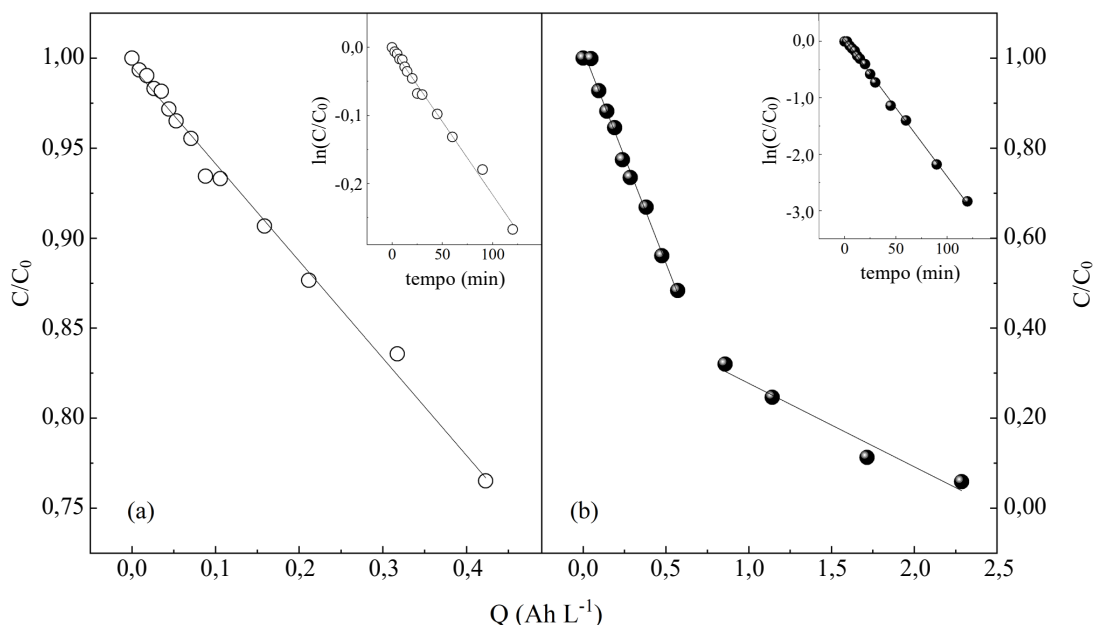


Fonte: Próprio autor.

e essas espécies são as principais responsáveis no mecanismo de oxidação indireta [24,40]. Por outro lado, espera-se que o Nb/DDB produza maior quantidade de perclorato, ineficiente por oxidação de cloreto [41]. Os eletrodos de diamante são mais eficientes para produzir espécies oxidantes de oxigênio a partir da água, como ozônio ou peróxido de hidrogênio. Além disso, o poder de oxidação dessas espécies pode ter um efeito importante na remoção de TeC e isso pode ser uma vantagem importante, mesmo em meio metanólico. Como pode ser observado, na presença do solvente orgânico, ambos os eletrodos produzem aproximadamente a mesma concentração de oxidantes. No entanto, devido às diferentes espécies geradas por cada eletrodo, os valores de remoção de TeC são muito diferentes. Note-se que, em água, o Nb/DDB pode produzir uma quantidade maior de radicais hidroxila do que o DSA[®] [38,40–42] e isso explica porque, nesse caso, a remoção do contaminante é maior e mais rápido usando-se Nb/DDB do que para o DSA[®]. Por fim, o rutênio eletroativo do Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ pode atuar como catalisador na eletro-oxidação de contaminantes orgânicos, embora, neste caso, se espere que sua contribuição para a remoção de TeC seja desprezível, uma vez que, quando Cl⁻ está presente, esses ânions preenchem os sítios ativos do eletrodo DSA[®].

Para avaliar a influência dos eletrólitos-suporte na remoção da TeC, as eletrólises

Figura 4.4 – Remoção eletroquímica de TeC (100 mg L^{-1}) em função da carga instantânea aplicada de soluções metanólicas 100% utilizando-se DSA[®] (a) e Nb/DDB (b) como ânodo. Eletrólito-suporte: H_2SO_4 $0,017 \text{ mol L}^{-1}$. Densidade de corrente aplicada: 10 mA cm^{-2} . Inset: análise cinética considerando uma reação de pseudo-primeira ordem.



Fonte: Próprio autor.

também foram realizadas na presença de ânions sulfato (soluções de ácido sulfúrico). Como pode ser observado na Figura 4.4, uma remoção muito maior foi promovida quando Nb/DDB foi usado. Ao realizar os experimentos com o DSA[®], menos de 25% da TeC foi removida em 2 h de eletrólise, enquanto que, com Nb/DDB, quase 95% do contaminante foi degradado no mesmo tempo de experimento. Esta análise dos resultados indica que as espécies oxidantes produzidas durante a eletrólise controlam a remoção de TeC em meio metanólico, uma vez que o Nb/DDB é capaz de converter sulfato em persulfato, promovendo a remoção do contaminante, enquanto o DSA[®] não. [43].

Os processos de oxidação eletroquímica dependem do tipo de material do eletrodo [43]. Na eletrólise em meio aquoso, o Nb/DDB é conhecido por promover a produção de radical hidroxila a partir da oxidação da água e a oxidação orgânica é mediada direta ou indiretamente por esses radicais, o que pode resultar em produtos de reação totalmente oxidados [43,44]. Assim, a menor remoção de TeC no metanol quando se utiliza Nb/DDB pode estar relacionada apenas à prevenção na formação de radicais fortemente oxidantes devido à ausência de água, prevalecendo a oxidação direta na superfície do ânodo, que é menos efetiva. Além disso, a

formação de outros radicais a partir do metanol é possível, como o metanoato [45], e pode ter influência no processo, embora análises adicionais sejam necessárias para sua confirmação.

Por outro lado, conforme descrito anteriormente, eletrodos DSA[®] são capazes de gerar espécies oxidantes de cloro na presença de íons cloreto [46] mesmo quando o metanol é usado como solvente. Enquanto isso, os íons perclorato são predominantes quando o Nb/DDB é usado e cloreto é oxidado a compostos oxoclorados não úteis, como o perclorato, por exemplo [47,48]. Quando o H₂SO₄ foi usado como eletrólito-suporte, o desempenho do Nb/DDB aumentou. Isso mostra que o eletrólito-suporte desempenha um papel importante no mecanismo de remoção de TeC em meio metanólico, influenciando a eficiência do eletrodo.

4.1.2. Análise cinética da degradação eletroquímica da tetraciclina

É importante notar que tanto em metanol (com ou sem presença de água) quanto em meio aquoso, o decaimento da concentração de TeC com ambos os ânodos obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem. Esse comportamento é muito comum na remoção de compostos orgânicos por oxidação eletroquímica em meio aquoso [2,49–51]. Os valores das constantes cinéticas de primeira ordem estão representados na Tabela 4.1. Em metanol/NaCl, com e sem a adição de 2,5% (v/v) de água, as constantes cinéticas apresentam valores muito próximos para ambos os eletrodos, DSA[®] e Nb/DDB. Além disso, não há diferença estatística entre as constantes para a oxidação eletroquímica realizada com o ânodo ativo. Para os processos realizados em meio aquoso, os valores das constantes são superiores aos das soluções com metanol, como esperado, visto a grande produção de oxidantes clorados, no caso do DSA[®], e radicais hidroxila para o Nb/DDB, na presença de água. Por outro lado, comparando-se as constantes cinéticas para as soluções contendo sulfato, é possível observar a superioridade na eficiência do Nb/DDB em relação ao DSA[®], que apresentam uma ordem de grandeza de diferença.

A eletrólise realizada com o eletrodo Nb/DDB apresentou uma diferença no comportamento de remoção de acordo com o solvente. No caso dos experimentos realizados em meio metanólico, não houve pico associado aos produtos intermediários, como pode ser observado nos cromatogramas apresentados nas Figuras 4.5a e 4.5b. Isso pode ocorrer devido à oxidação instantânea dos intermediários, assim que eles são formados. Resultados semelhantes foram obtidos na degradação da progesterona [52], triclosan [53] e do

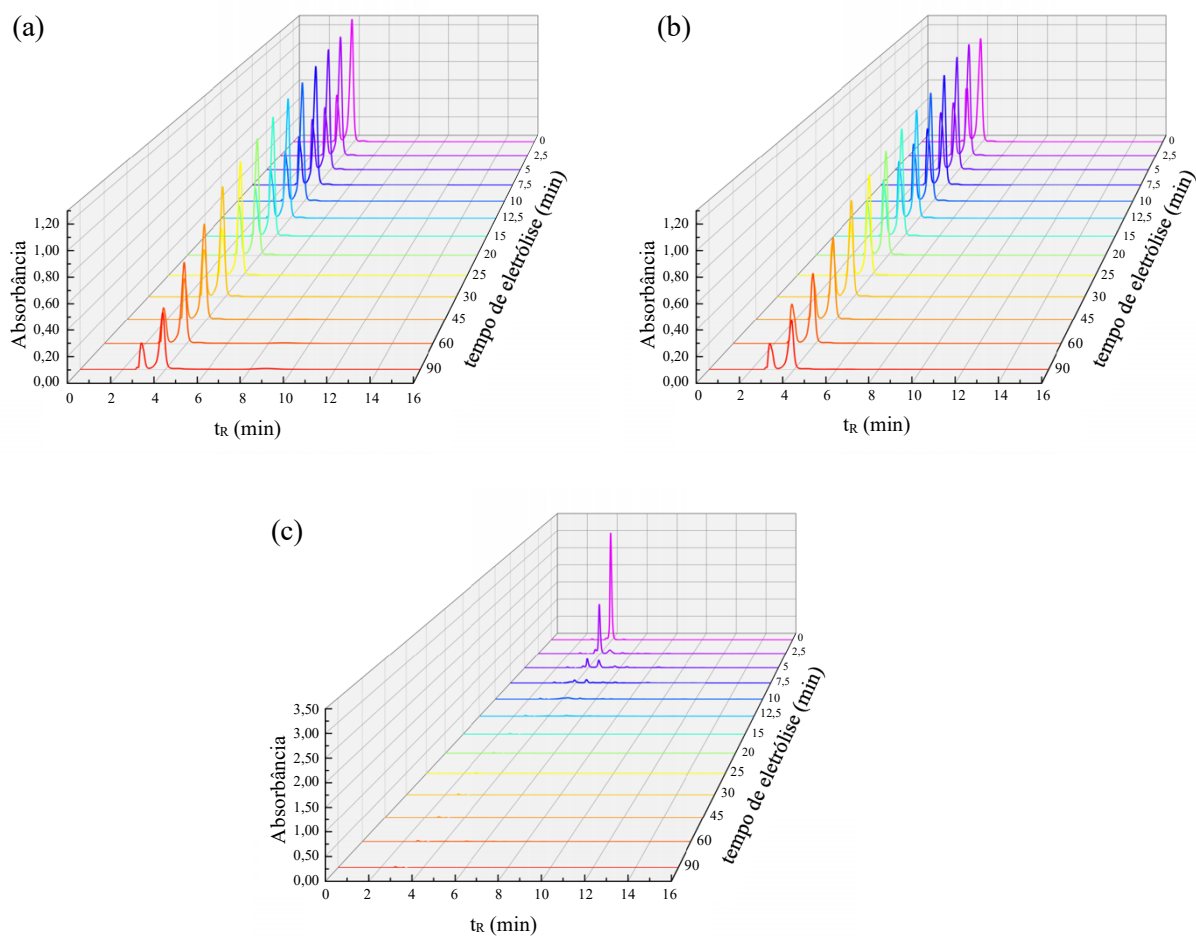
TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DA TETRACICLINA EM MEIO METANÓLICO

Tabela 4.1 – Constantes cinéticas de primeira ordem para a eletrólise de TeC em soluções aquosas ou metanólicas.

Solvente		DSA®		Nb/DDB	
		k (10^{-3} s^{-1})	R^2	k (10^{-3} s^{-1})	R^2
100% metanol	NaCl	$3,28 \pm 0,31$	0,966	$0,182 \pm 0,006$	0,990
	H ₂ SO ₄	$0,0358 \pm 0,0008$	0,993	$0,405 \pm 0,004$	0,998
97,5% metanol + 2,5% água	NaCl	$2,82 \pm 0,16$	0,985	$0,153 \pm 0,002$	0,998
100% água	NaCl	$4,72 \pm 0,32$	0,977	$6,12 \pm 0,55$	0,984

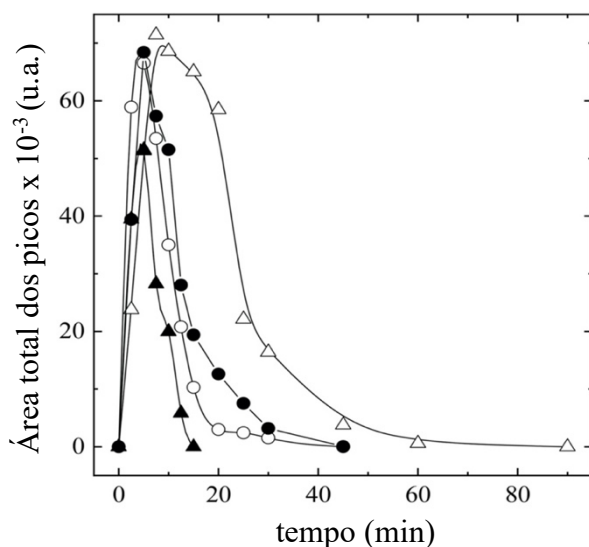
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.5 – Cromatogramas das amostras coletadas durante a eletrólise de TeC em (a) 100% metanol e (b) 97,5% metanol + 2,5% H₂O e (c) 100% H₂O. Ânodo: Nb/DDB. Eletrólito-suporte: NaCl 0,050 mol L⁻¹.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.6 – Área de pico dos intermediários detectados em função do tempo de eletrólise de (○) 100% de metanol (DSA[®]), (●) 97,5% de metanol + 2,5% de água (DSA[®]), (△) 100% de água (DSA[®]) e (▲) soluções 100% de água (Nb/DDB) contendo TeC. Eletrólito-suporte: NaCl 0,050 mol L⁻¹.



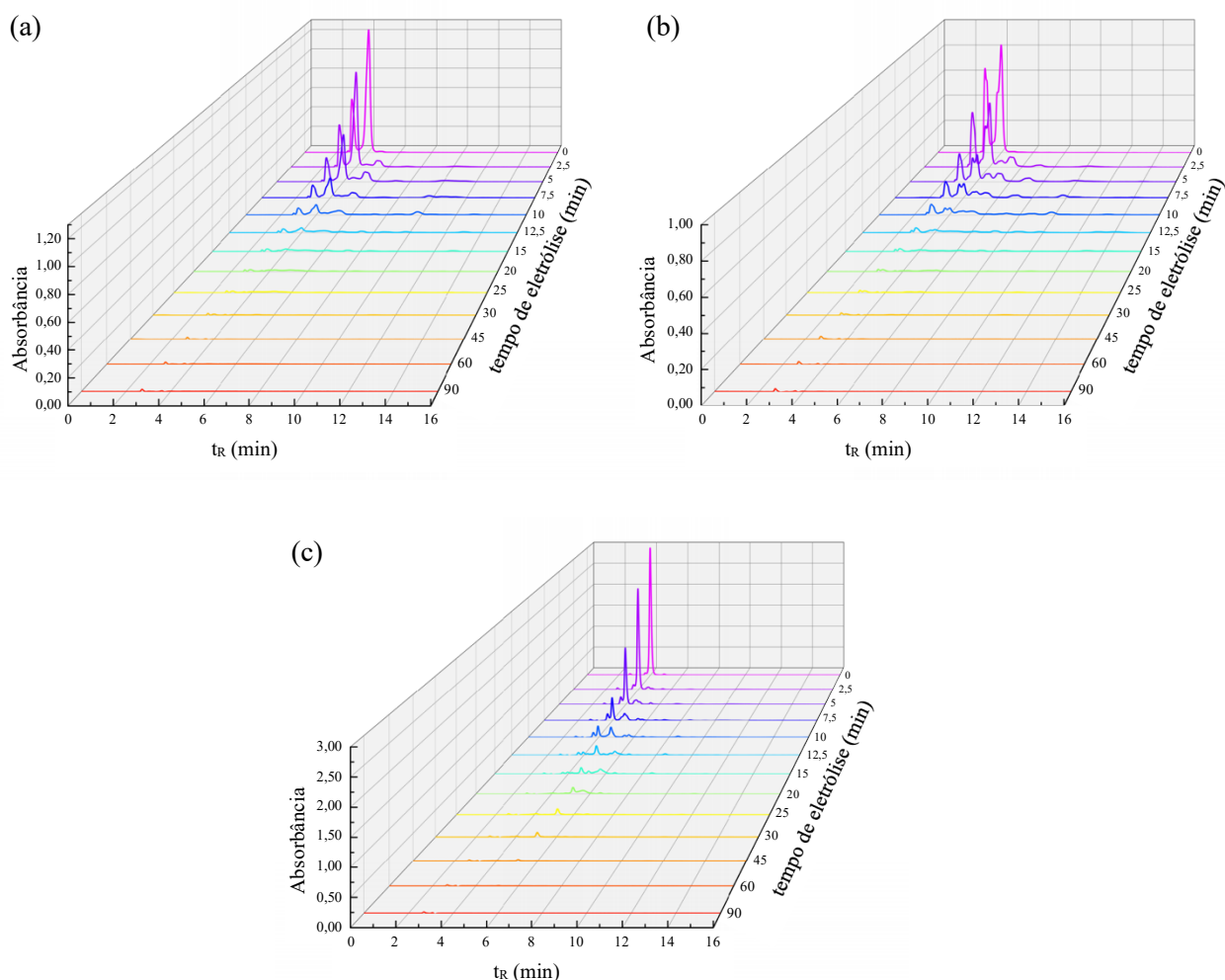
Fonte: Próprio autor.

17-estradiol [54] na presença de metanol, nos quais os autores reportaram uma diminuição na quantidade de intermediários gerados durante a eletrólise.

No caso da remoção de TeC em meio aquoso, alguns picos com baixa intensidade foram detectados, como podem ser observados na Figura 4.5c. A área total desses picos foi calculada e os dados estão representados na Figura 4.6, na qual é possível notar que, após 15 min de eletrólise, não são mais detectados. Como dito anteriormente, nos primeiros 10 minutos de eletrólise a TeC é quase completamente oxidada, apresentando uma remoção de cerca de 90%. Isso causa dois comportamentos cinéticos diferentes, que podem ser observados na inserção da Figura 4.4b. Inicialmente, foi determinada uma constante cinética de $6,12 \text{ s}^{-1}$ e, após 10 min, esta constante foi reduzida para $1,70 \text{ s}^{-1}$. Esse comportamento também foi observado por Dionísio et al. [55] e pode estar relacionado com uma mudança no mecanismo de oxidação durante a eletrólise ou mesmo com a diminuição na eficiência do processo devido à menor concentração de contaminante.

Em relação ao DSA[®], uma maior quantidade de intermediários foi detectada, como pode ser verificado na Figura 4.7. A maioria deles foi detectada em concentração muito baixa e foi oxidada muito rapidamente. Em meio metanólico, após 45 min de eletrólise, os intermediários não foram mais detectados. Enquanto isso, em meio aquoso foram detectados até 60 min de experimento. A maior área de pico dos intermediários foi encontrada nos

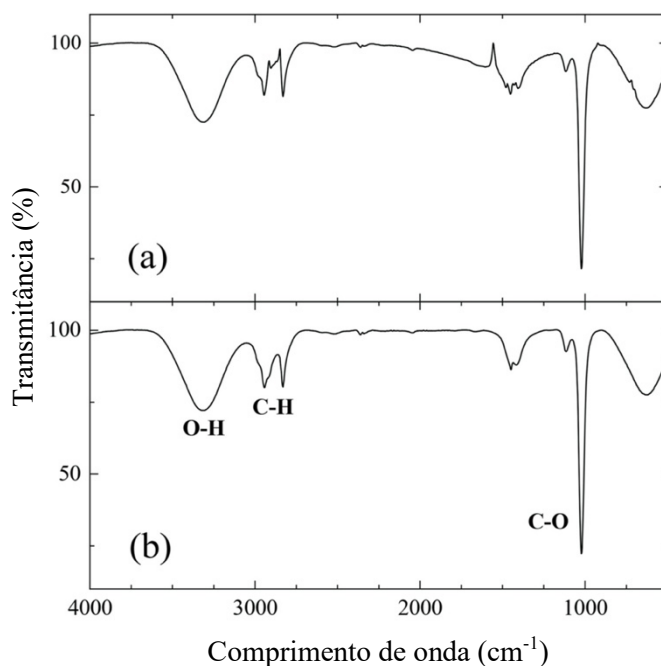
Figura 4.7 – Cromatogramas das amostras coletadas durante a eletrólise de TeC em (a) 100% metanol e (b) 97,5% metanol + 2,5% H₂O e (c) 100% H₂O. Ânodo: DSA[®]. Eletrólito-suporte: NaCl 0,050 mol L⁻¹.



Fonte: Próprio autor.

primeiros 5 min de eletrólise no caso dos experimentos realizados em meio metanólico utilizando DSA[®] e em meio aquoso usando Nb/DDB. No caso de meio aquoso com o DSA[®], pode ser encontrado após 7,5 min, conforme pode ser observado na Figura 4.6. É importante notar que, neste caso, a TeC foi detectada apenas até 15 min de eletrólise, mas os intermediários permaneceram na solução por até 60 min. Por outro lado, em meio metanólico, a TeC não foi mais detectada após 25 min e os intermediários permaneceram até 45 min. Uma vez que todos os compostos orgânicos (TeC + produtos de oxidação) foram completamente removidos em metanol, é possível que a mineralização completa do TeC tenha ocorrido. Infelizmente, não é possível determinar a remoção de COT, devido à grande quantidade de metanol presente como solvente, que mascara qualquer alteração no antibiótico ou intermediários.

Figura 4.8 – Espectros de FTIR obtidos para as amostras inicial (a) e final (b) da oxidação eletroquímica do metanol puro usando DSA[®]. Eletrólito-suporte: NaCl 0,050 mol L⁻¹.



Fonte: Próprio autor.

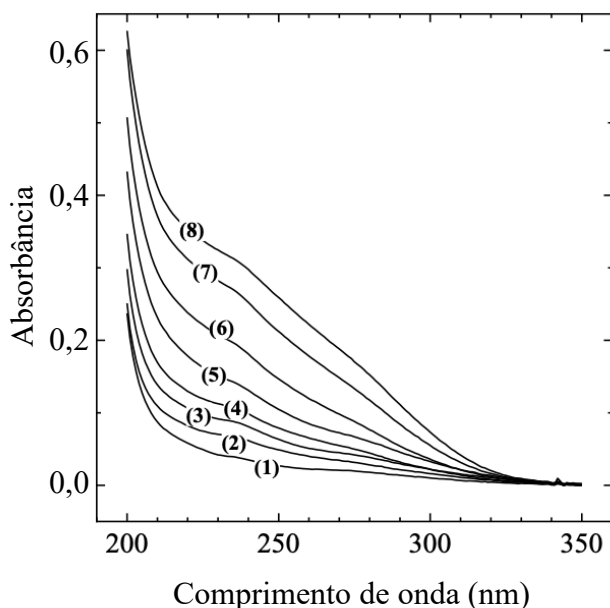
4.1.3. Efeito da eletrólise do metanol

Experimentos usando-se metanol sem o contaminante foram realizados para verificar alguma alteração na composição do solvente durante a eletrólise. Alguns estudos mostraram que a eletro-oxidação do metanol ocorre por vias paralelas formando HCHO, HCOOH e CO₂ [49,56–58]. Neste caso, o metanol foi utilizado como solvente, sendo extremamente importante garantir que esta substância não seja consumida ou alterada durante os experimentos.

A partir da análise dos espectros de FTIR representados na Figura 4.8, foi possível identificar a absorção de infravermelho característica para álcoois, associadas tanto às vibrações de estiramento O-H (uma banda larga e forte) quanto às vibrações de estiramento C-O, localizadas na região 3500-3200 cm⁻¹ e 1260-1050 cm⁻¹, respectivamente. Os movimentos de vibração de estiramento das ligações C-H também foram detectados na região 3000-2700 cm⁻¹. Os resultados estão de acordo com Doroshenko et al. [59] e a biblioteca NIST. Como pode ser observado, não há diferença entre os espectros inicial e final da eletrólise, indicando que o metanol não se altera durante o tratamento eletroquímico quando utilizado como solvente.

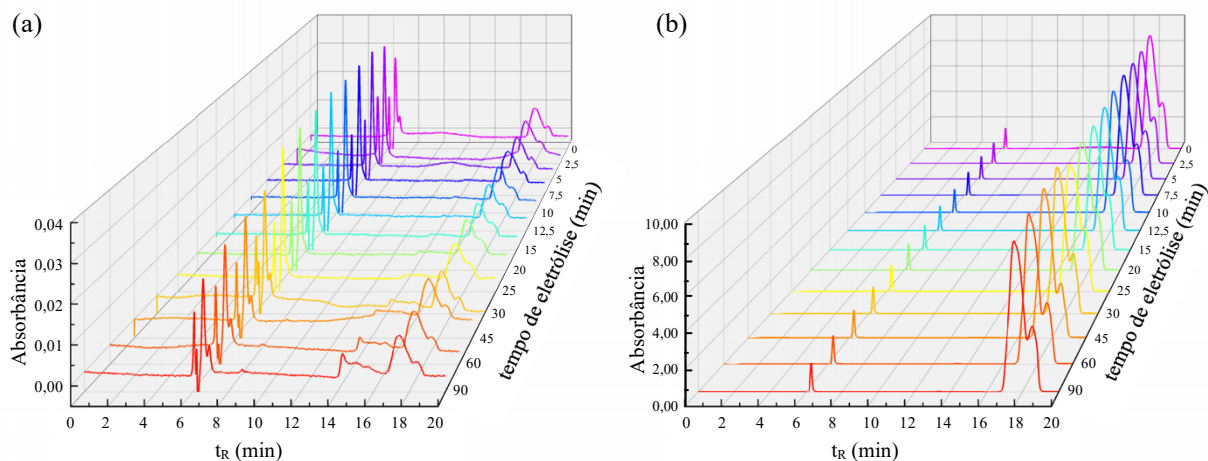
Na Figura 4.9 estão representados os espectros no UV-vis para as amostras coletadas

Figura 4.9 – Espectros UV-vis para oxidação eletroquímica de metanol puro usando DSA[®]. Amostras retiradas em (1) 0, (2) 10, (3) 30, (4) 60, (5) 90, (6) 120, (7) 180 e (8) 240 min.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.10 – Cromatogramas das amostras coletadas durante a oxidação eletroquímica de metanol puro usando DSA[®]. Eletrólito-suporte: NaCl 0,050 mol L⁻¹. (a) detector UV e (b) detector RID.



Fonte: Próprio autor.

durante a oxidação eletroquímica de metanol puro. Como pode ser observado, a absorbância aumenta no comprimento de onda de 320 a 200 nm. Este resultado pode estar relacionado a um aumento na concentração de formaldeído e ácido fórmico, que geralmente são formados pela eletrólise do metanol [57]. Estas substâncias apresentam um tempo de retenção de 13,6 min para o aldeído e 14,2 min para o ácido durante a análise por CLAE. No entanto, como pode ser

observado na Figura 4.10, ambas as substâncias não foram detectadas. Portanto, pode-se concluir que as substâncias são produzidas em uma concentração muito baixa, que pode evaporar durante o manuseio das amostras, e não altera a natureza do solvente, apesar do aumento de absorbância verificado por UV-vis.

4.2. Considerações gerais

Neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos durante o tratamento por oxidação eletroquímica da TeC usando metanol puro como solvente. Dois tipos de ânodos com características distintas foram utilizando, o eletrodo ativo DSA[®] e o ânodo não ativo Nb/DDB. Com DSA[®], a remoção completa foi alcançada em 1 h com soluções contendo íons cloreto, mesmo na presença de 2,5% de água. Por outro lado, com o ânodo de diamante, a remoção da TeC foi de cerca de 60%. Por meio da substituição do eletrólito-suporte para sulfato, o comportamento de ambos os eletrodos se inverteu: enquanto o Nb/DDB foi capaz de reduzir 94% do contaminante, o DSA[®] promoveu a degradação de apenas 25%. Isso mostra que os agentes oxidantes produzidos durante a eletrólise controlam o processo e o mecanismo de degradação de TeC. Ao se realizar o tratamento eletroquímico, é importante que o meio reacional não seja alterado. Por isso, foram realizados testes de oxidação eletroquímica do solvente orgânico puro (apenas com a adição do eletrólito-suporte). Foi possível observar que o metanol não se altera durante o processo de eletrólise e apenas uma pequena quantidade de formaldeído ou ácido fórmico pode ter sido gerado com base nos mecanismos de oxidação eletroquímica do metanol propostos na literatura, embora não tenham sido detectadas nos espectros de FTIR ou nas variações nulas nos cromatogramas de CLAE.

4.3. Bibliografia

1. SANTOS, J. P. T. da S.; TONHOLO, J.; DE ANDRADE, A. R.; DEL COLLE, V.; ZANTA, C. L. de P. e. S. The electro-oxidation of tetracycline hydrochloride in commercial DSA[®] modified by electrodeposited platinum. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 28, p. 23595–23609, 2020.
2. PARRA, K. N.; GUL, S.; AQUINO, J. M.; MIWA, D. W.; MOTHEO, A. J. Electrochemical degradation of tetracycline in artificial urine medium. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v. 20, n. 4, p. 1001–1009, 2016.
3. DESBIOLLES, F.; MALLERET, L.; TILIACOS, C.; WONG-WAH-CHUNG, P.; LAFFONT-SCHWOB, I. Occurrence and ecotoxicological assessment of

pharmaceuticals: Is there a risk for the Mediterranean aquatic environment? **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 639, p. 1334–1348, 2018.

4. WANG, R.; JI, M.; ZHAI, H.; GUO, Y.; LIU, Y. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in WWTP effluent-receiving water bodies and reclaimed wastewater treatment plants. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 796, p. 148919, 2021.

5. DIEZ, M. C. Biological aspects involved in the degradation of organic pollutants. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, Cham, v. 10, n. 3, p. 244–267, 2010.

6. DE MELLO, R.; SANTOS, L. H. E.; PUPO, M. M. S.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; MOTHEO, A. J. Alachlor removal performance of Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anodes prepared from ionic liquid solution. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v. 22, n. 5, p. 1571–1580, 2018.

7. SANTOS, T. É. S.; SILVA, R. S.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Development of Ti/(RuO₂)_{0.8}(MO₂)_{0.2} (M=Ce, Sn or Ir) anodes for atrazine electro-oxidation. influence of the synthesis method. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 146, p. 4–8, 2015.

8. SANTOS, T. É. S.; SILVA, R. S.; CARLES JARA, C.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. The influence of the synthesis method of Ti/RuO₂ electrodes on their stability and catalytic activity for electrochemical oxidation of the pesticide carbaryl. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 148, n. 1–2, p. 39–47, 2014.

9. MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; SANTOS, R. L.; VIEIRA, E. M.; MOTHEO, A. J. Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl. **Environmental Chemistry Letters**, Heidelberg, v. 10, n. 2, p. 177–182, 2012.

10. SOUZA, F. L.; SAÉZ, C.; LANZA, M. R. V.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. The effect of the sp³/sp² carbon ratio on the electrochemical oxidation of 2,4-D with p-Si BDD anodes. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 187, p. 119–124, 2016.

11. MUÑOZ-MORALES, M.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Enhanced electrolytic treatment for the removal of clopyralid and lindane. **Chemosphere**, Oxford, v. 234, p. 132–138, 2019.

12. HUSSAIN, S.; STETER, J. R.; GUL, S.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical degradation of sulfamethoxazole using a Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anode: Mechanistic and kinetic features of the process. **Journal of Environmental Management**, London, v. 201, p. 153–162, 2017.

13. GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; CHONG, M. N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — a review. **Process Safety and Environmental Protection**, Amsterdam, v. 113, p. 48–67, 2018.
14. GARCÍA-ESPINOZA, J. D.; NACHEVA, P. M. Degradation of pharmaceutical compounds in water by oxygenated electrochemical oxidation: parametric optimization, kinetic studies and toxicity assessment. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 691, p. 417–429, 2019.
15. FRONTISTIS, Z.; ANTONOPOULOU, M.; VENIERI, D.; DAILIANIS, S.; KONSTANTINOI, I.; MANTZAVINOS, D. Solar photocatalytic decomposition of ethyl paraben in zinc oxide suspensions. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 280, n. 1, p. 139–148, 2017.
16. STETER, J. R.; BRILLAS, E.; SIRE, I. Solar photoelectro-fenton treatment of a mixture of parabens spiked into secondary treated wastewater effluent at low input current. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 224, p. 410–418, 2018.
17. DIONISIO, D.; MOTHEO, A. J.; SAEZ, C.; CANIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Competitive anodic oxidation of methyl paraben and propylene glycol: keys to understand the process. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 6, n. 3, p. 771–778, 2019.
18. GOMES, F. E. R.; DE SOUZA, N. E.; GALINARO, C. A.; ARRIVETI, L. O. R.; DE ASSIS, J. B.; TREMILIOSI-FILHO, G. Electrochemical degradation of butyl paraben on platinum and glassy carbon electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 769, p. 124–130, 2016.
19. DING, J.; BU, L.; ZHAO, Q.; KABUTEY, F. T.; WEI, L.; DIONYSIOU, D. D. Electrochemical activation of persulfate on BDD and DSA anodes: electrolyte influence, kinetics and mechanisms in the degradation of bisphenol A. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, p. 121789, 2019.
20. FORNAZARI, A. L. T.; MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MOTHEO, A. J. Application of electrochemical degradation of wastewater composed of mixtures of phenol-formaldehyde. **Water, Air, and Soil Pollution**, Cham, v. 223, n. 8, p. 4895–4904, 2012.
21. SOUZA, F. L.; AQUINO, J. M.; MIWA, D. W.; RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on DSA[®] electrode. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxford, v. 2, n. 2, p. 811–818, 2014.
22. SOUZA, F. L.; AQUINO, J. M.; IRIKURA, K.; MIWA, D. W.; RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J. Electrochemical degradation of the dimethyl phthalate ester on a fluoride-doped Ti/β-PbO₂ anode. **Chemosphere**, Oxford, v. 109, n. 3, p. 187–194, 2014.

23. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRÉS, I.; SCIALDONE, O. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. **Chemical Reviews**, Washington, v. 115, n. 24, p. 13362–13407, 2015.
24. TOMCSÁNYI, L.; DE BATTISTI, A.; HIRSCHBERG, G.; VARGA, K.; LISZI, J. The study of the electrooxidation of chloride at RuO₂/TiO₂ electrode using CV and radiotracer techniques and evaluating by electrochemical kinetic simulation methods. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 44, n. 14, p. 2463–2472, 1999.
25. PELS KOV, Y. V.; SAKHAROVA, A. Y.; KROTOVA, M. D.; BOUILOV, L. L.; SPITSYN, B. V. Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 228, n. 1–2, p. 19–27, 1987.
26. SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. a review. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014.
27. ZHU, L.; SHEN, D.; LUO, K. H. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 389, p. 122102, 2020.
28. AYATA, S.; STEFANOVA, A.; ERNST, S.; BALTRUSCHAT, H. The electro-oxidation of water and alcohols at BDD in hexafluoroisopropanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 701, p. 1–6, 2013.
29. SARAVANAN, K.; SELVAMANI, V.; KULANGIAPPAR, K.; VELAYUTHAM, D.; SURYANARAYANAN, V. Regioselective anodic α -methoxylation of 2-oxazolidinone on boron doped diamond in acidic methanol medium. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 28, p. 31–33, 2013.
30. CHANIQUÉ, G. D.; ARÉVALO, A. H.; ZONN, M. A.; FERNANDEZN, H. Electrochemical reduction of patulin and 5-hydroxymethylfurfural in both neutral and acid non-aqueous media. their electroanalytical determination in apple juices. **Talanta**, Amsterdam, v. 111, p. 85–92, 2013.
31. WAIN, A. J.; DROUIN, L.; COMPTON, R. G. Voltammetric reduction of perinaphthenone in aqueous and non-aqueous media: an electrochemical ESR investigation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 589, n. 1, p. 128–138, 2006.
32. FARZINNEJAD, N.; BEIGI, A. A. M.; FOTOUHI, L.; TORKESTANI, K.; GHADIRIAN, H. A. Electrochemical behavior of some triazine derivatives at glassy carbon electrode in non-aqueous media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 580, n. 2, p. 245–254, 2005.

33. SURESH, S.; REDDY, I. A. K.; VENKATATHRI, N. Synthesis of SAPO-16 molecular sieve in non-aqueous medium by microwave method using hexamethyleneimine as a template. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 263, p. 275–281, 2018.
34. INPRAKHON, P.; WONGTHONGDEE, N.; AMORNSAKCHAI, T.; PONGTHARANKUL, T.; SUNINTABOON, P.; WIEMANN, L. O.; DURAND, A.; SIEBER, V. Lipase-catalyzed synthesis of sucrose monoester: increased productivity by combining enzyme pretreatment and non-aqueous biphasic medium. **Journal of Biotechnology**, Amsterdam, v. 259, p. 182–190, 2017.
35. FÓTI, G.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C.; PERRET, A.; HAENNI, W. Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes. **Electrochemical and Solid-State Letters**, Pennington, v. 2, n. 5, p. 228, 1999.
36. GANDINI, D.; MAHÉ, E.; HAENNI, W.; PERRET, A.; COMNINELLIS, C. Electrochemical behavior of synthetic boron-doped diamond thin films anodes. **New diamond and frontier carbon technology**, Tokyo, v. 9, n. 5, p. 303–316, 1999.
37. PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Reviews**, Washington, v. 109, n. 12, p. 6541–6569, 2009.
38. CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; LOBATO, J.; PAZ, R.; RODRIGO, M. A. Effect of the operating conditions on the oxidation mechanisms in conductive-diamond electrolyses. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 154, n. 3, p. E37, 2007.
39. CAÑIZARES, P.; LOBATO, J.; PAZ, R.; RODRIGO, M. A.; SÁEZ, C. Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes. **Water Research**, Oxford, v. 39, n. 12, p. 2687–2703, 2005.
40. COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 39, n. 11–12, p. 1857–1862, 1994.
41. CAÑIZARES, P.; MARTÍNEZ, F.; DÍAZ, M.; GARCÍA-GÓMEZ, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes using active and nonactive electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 149, n. 8, p. D118, 2002.
42. RODRIGO, M. A.; MICHAUD, P. A.; DUO, I.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; COMNINELLIS, C. Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 148, n. 5, p. D60, 2001.

43. BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. an updated review. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 166–167, p. 603–643, 2015.
44. MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P.-A.; RODRIGO, M. A.; COMNINELLIS, C. Electrogenation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, Pennington, v. 150, n. 3, p. D79, 2003.
45. MUÑOZ-MORALES, M.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Improvement of electrochemical oxidation efficiency through combination with adsorption processes. **Journal of Environmental Management**, London, v. 262, 2020.
46. SANTOS, G. O. S.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Understanding the electrolytic generation of sulfate and chlorine oxidative species with different boron-doped diamond anodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 857, p. 113756, 2020.
47. SANTOS, G. O. S.; GONZAGA, I. M. D.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; SAEZ, C.; RODRIGO, M. A. Improving biodegradability of clopyralid wastes by photoelectrolysis: the role of the anode material. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 864, p. 114084, 2020.
48. SÁNCHEZ-CARRETERO, A.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Electrochemical production of perchlorates using conductive diamond electrolyses. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 166, n. 2, p. 710–714, 2011.
49. MALPASS, G R P; MOTHEO, A. J. Galvanostatic oxidation of formaldehyde-methanol solutions on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ electrodes using a filter-press cell. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 31, n. 12, p. 1351–1357, 2001.
50. SANTOS, G. O. S.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; SAEZ, C.; RODRIGO, M. A. Photoelectrolysis of clopyralid wastes with a novel laser-prepared MMO-RuO₂TiO₂ anode. **Chemosphere**, Oxford, v. 244, p. 125455, 2020.
51. VEDENYAPINA, M. D.; EREMICHEVA, Y. N.; PAVLOV, V. A.; VEDENYAPIN, A. A. Electrochemical degradation of tetracycline. **Russian Journal of Applied Chemistry**, New York, v. 81, n. 5, p. 800–802, 2008.
52. MARTÍN DE VIDALES, M. J.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Electrolysis of progesterone with conductive-diamond electrodes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Hoboken, v. 87, n. 8, p. 1173–1178, 2012.
53. MARTÍN DE VIDALES, María J.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Removal of triclosan by conductive-diamond electrolysis and sonoelectrolysis.

Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Hoboken, v. 88, n. 5, p. 823–828, 2013.

54. MALDONADO, S.; RODRIGO, M.; CAÑIZARES, P.; ROA, G.; BARRERA, C.; RAMIREZ, J.; SÁEZ, C. On the degradation of 17- β estradiol using boron doped diamond electrodes. **Processes**, Basel, v. 8, n. 6, 2020.

55. DIONISIO, D.; MOTHEO, A. J.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Effect of the electrolyte on the electrolysis and photoelectrolysis of synthetic methyl paraben polluted wastewater. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 208, p. 201–207, 2019.

56. BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New mechanistic aspects of methanol oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 571, n. 2, p. 273–282, 2004.

57. BATISTA, E. A.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J.; IWASITA, T. New insight into the pathways of methanol oxidation. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 5, n. 10, p. 843–846, 2003.

58. OTA, K. I.; NAKAGAWA, Y.; TAKAHASHI, M. Reaction products of anodic oxidation of methanol in sulfuric acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 179, n. 1–2, p. 179–186, 1984.

59. DOROSHENKO, I.; POGORELOV, V.; SABLINSKAS, V. Infrared absorption spectra of monohydric alcohols. **Dataset Papers in Chemistry**, London, v. 2013, p. 329406, 2013.

CAPÍTULO 5

TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DO
BENZENO, TOLUENO E XILENO EM
MEIO METANÓLICO

O presente capítulo foi baseado no seguinte documento:

Rodrigo de Mello; Andrea N. Arias; Artur J. Motheo; Justo Lobato; Manuel A. Rodrigo.
Production of value-added substances from the electrochemical oxidation of volatile organic compounds in methanol medium. Chemical Engineering Journal (2022), **440**, 135803.

O aumento persistente na emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) é reflexo do aumento das atividades antrópicas devido à acelerada urbanização e industrialização ocorrida nas últimas décadas. Mais de 40% das emissões de COVs vêm de atividades industriais que envolvem uso e produção de solventes, refino de petróleo e outros processos petroquímicos, combustão de carvão, uso de combustíveis fósseis, etc. [1,2]. Cerca de 37% da emissão total de COVs industriais é gerada a partir da combustão do carvão e benzeno, tolueno e xileno, conhecidos amplamente como BTX, são as principais espécies emitidas. Essas substâncias foram classificadas como poluentes atmosféricos perigosos pela EPA dos EUA [3].

Recentemente, o interesse na aplicação da oxidação anódica também se deslocou para o tratamento de contaminantes presentes no ar atmosférico. A combinação da oxidação anódica com processos de absorção gás/líquido em uma mesma tecnologia deu origem aos processos de absorção eletroquimicamente assistidos, que vêm se tornando uma alternativa bastante promissora [4–8]. Além disso, uma outra estratégia vem sendo desenvolvida recentemente, por meio da combinação de processos de adsorção e oxidação anódica, objeto principal dessa tese que será discutido ao longo dos próximos capítulos.

Em relação aos resíduos líquidos, a oxidação eletroquímica tem sido amplamente avaliada, apontando a relevância de insumos como material anódico, eletrólito-suporte e densidade de corrente utilizada [9–12]. Um grande número de estudos confirma a adequação desta técnica para a remoção da maioria dos compostos orgânicos antropogênicos que podem estar contidos nas águas residuárias, em concentrações que variam de nanogramas a gramas por litro [13–19]. Esses estudos também propuseram que ânodos de diamante apresentam grande superioridade em relação a outros materiais se a mineralização for o principal objetivo do tratamento eletroquímico e que ânodos de óxidos metálicos mistos, como DSA[®], também são de grande interesse, especialmente quando condições de oxidação mais suaves são o alvo [20,21].

Considerando-se este cenário, neste capítulo pretende-se comparar a oxidação anódica de três COVs, BTX, com dois tipos de eletrodos (Si/DDB e DSA[®]), em água e metanol como solvente, para confirmar a viabilidade da implementação da adsorção eletroquimicamente assistida para o tratamento desses resíduos e explorar os primeiros passos no uso da tecnologia eletroquímica não somente para promover destruição de poluentes, mas para sua recuperação por meio da produção de substâncias de alto valor agregado.

5.1. Resultados e discussão

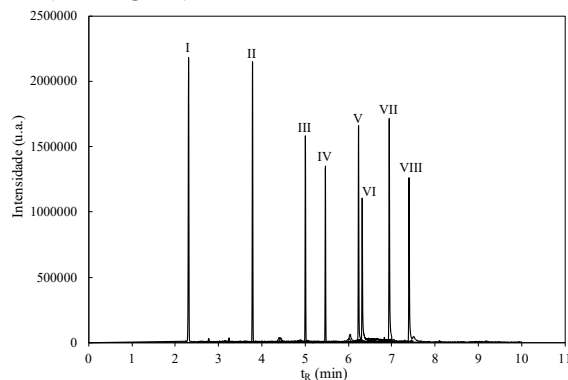
5.1.1. Oxidação eletroquímica de compostos orgânicos voláteis

O tratamento via oxidação eletroquímica de BTX foi realizado com os dois modelos de ânodos em meio aquoso e metanólico. Os ânodos constituídos por revestimentos de MOM devem realizar uma oxidação mais suave, enquanto ânodos constituídos por revestimentos de diamante condutor normalmente levam a uma condição de oxidação mais severa. Neste trabalho, foram utilizados os anodos comerciais DSA[®] e Si/DDB, como exemplares dos eletrodos de MOM e de diamante. O decaimento da concentração durante a eletrólise de soluções contendo apenas um desses poluentes foi determinado por CG e a representação dos resultados de detecção dos padrões está representado na Figura 5.1, a título de demonstração.

Na Figura 5.2 estão representados os decaimentos na concentração dos contaminantes durante o tratamento eletroquímico de soluções com apenas um dos contaminantes (Figuras 5.2.a e b) e soluções ternárias (Figura 5.2.c). Como pode ser observado, quando a degradação foi realizada com Si/DDB, a concentração dos compostos diminuiu mais rapidamente do que com o uso de DSA[®], independentemente do meio utilizado como eletrólito-suporte. Pode-se destacar que o solvente tem um efeito notável na remoção de poluentes. Assim, para ambos os eletrodos utilizados, o desempenho em termos de remoção do poluente apresentou uma baixa eficiência em meio metanólico quando comparado com o tratamento em meio aquoso, mas é importante notar que os três compostos sofrem transformação. Considerando-se uma carga elétrica aplicada arbitrariamente selecionada de 1,32 Ah L⁻¹, mais de 90% de cada composto foram transformados a partir de soluções aquosas, independentemente do ânodo utilizado. Enquanto isso, em meio metanólico apenas um terço dessa porcentagem foi alcançado usando DSA[®] e cerca de 60% usando Si/DDB. Em relação às soluções ternárias em meio aquoso, a transformação de cada contaminante foi muito semelhante para DSA[®] e Si/DDB. É importante notar que o benzeno teve uma conversão menor do que o tolueno e o xileno.

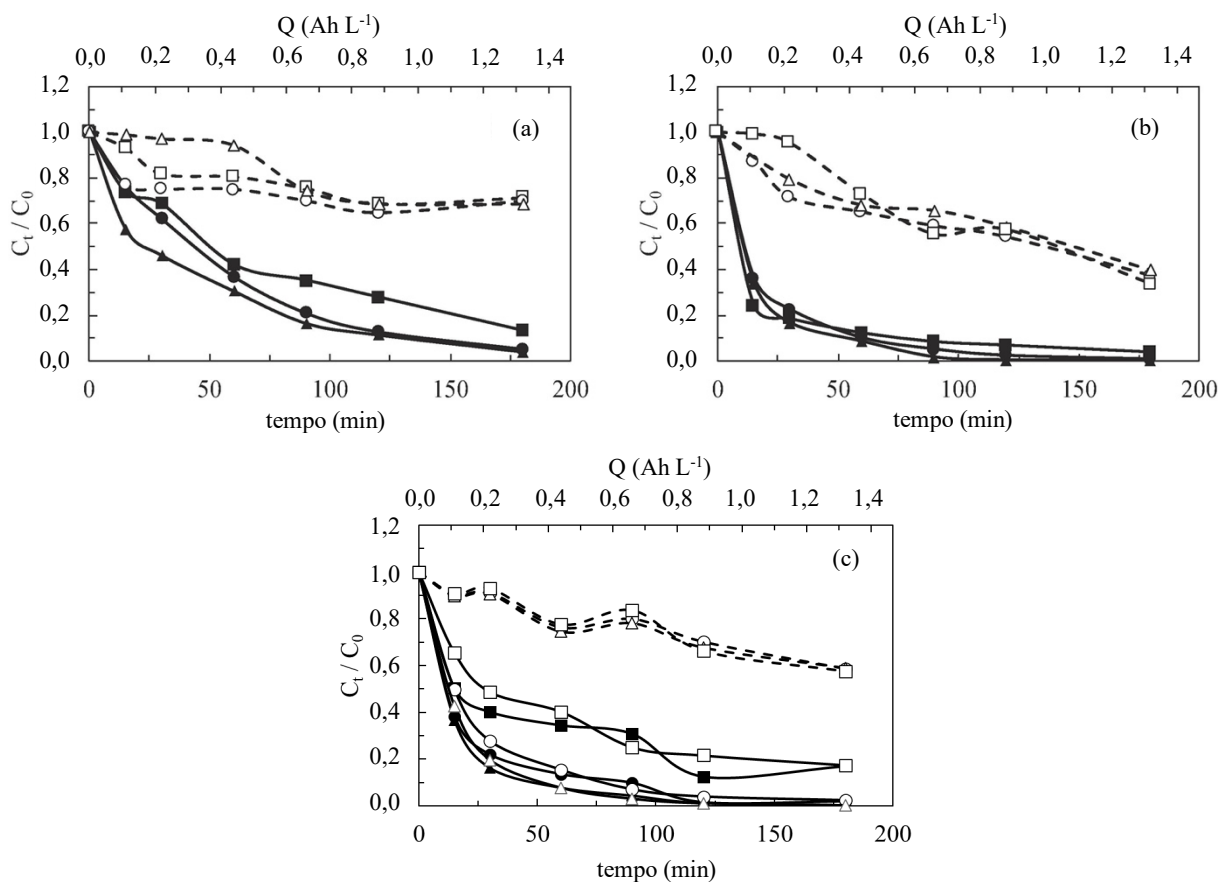
Isso pode ser explicado em termos do aumento da eletro reatividade do tolueno e do xileno devido às substituições de hidrogênio por CH₃ no anel benzênico, embora a influência tenha sido baixa para os experimentos realizados com cada composto individualmente. No experimento realizado em metanol, os três compostos apresentaram o mesmo comportamento,

Figura 5.1 – Cromatograma obtido pelo método descrito no Capítulo 2. I – Benzeno (300 mg L⁻¹); II – Tolueno (300 mg L⁻¹); III – Xileno (300 mg L⁻¹); IV – Anisol (100 mg L⁻¹); V – 2-metilanisol (100 mg L⁻¹); VI – 4-metilanisol (100 mg L⁻¹); VII – 2,4 e/ou 2,5 dimetilanisol (100 mg L⁻¹); VIII - 1-(metoximetil)-4-metilbenzeno (100 mg L⁻¹).



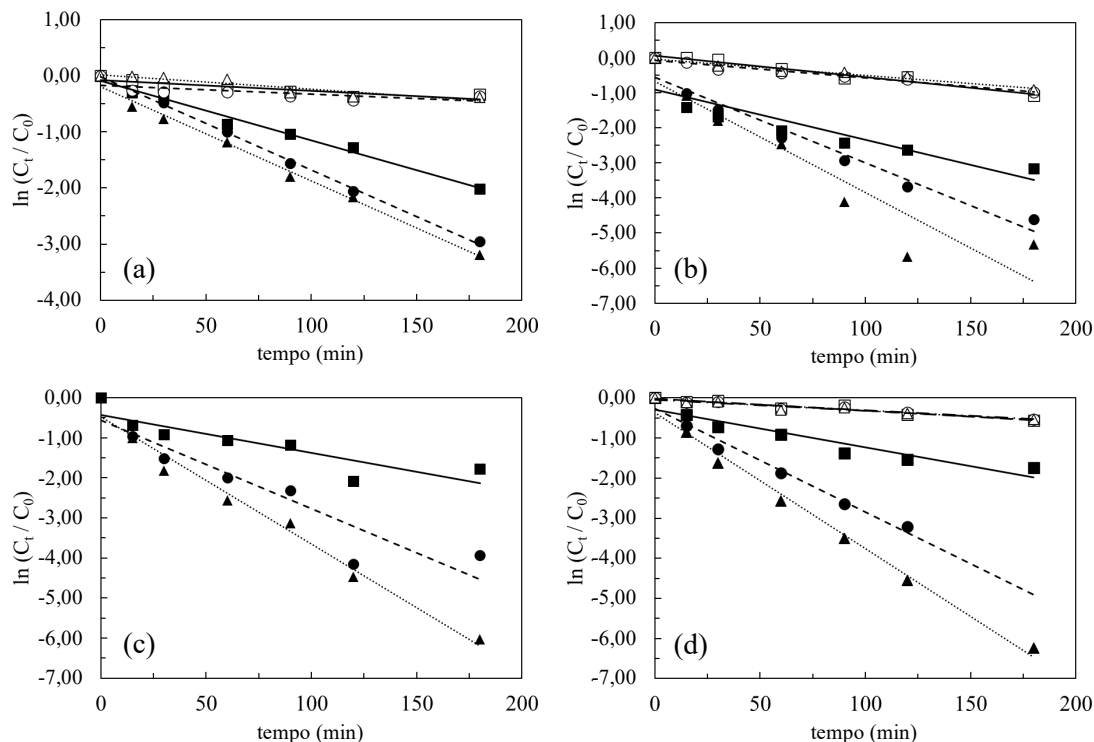
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.2 – Decaimento da concentração em função da carga instantânea aplicada (eixo superior) e tempo (eixo inferior) de soluções de contaminantes individuais (a e b) e ternárias (c) em água (linha sólida) e metanol (linha tracejada) usando eletrodos (a) DSA[®] e (b) Si/DDB. (■, □) benzeno; (●, ○) tolueno; (▲, △) xileno. Em (c) DSA[®]: símbolos preenchidos e Si/DDB (símbolos vazios). Eletrólito-suporte: 0,050 mol L⁻¹ H₂SO₄. Densidade de corrente: 30 mA cm⁻².



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.3 – Análise cinética assumindo uma reação de pseudo-primeira ordem para a oxidação eletroquímica de soluções contendo apenas um contaminante usando (a) DSA[®] ou (b) DDB e a mistura ternária usando (c) DSA[®] ou (d) Si/DDB. (■, □) benzeno; (●, ○) tolueno; (▲, △) xileno. Meio aquoso (símbolos cheios) ou metanólico (símbolos vazios). Eletrólito-suporte: 50 mmol L⁻¹ H₂SO₄. Densidade de corrente: 30 mA cm⁻².



Fonte: Próprio autor.

com aproximadamente 42% de transformação para cada composto ao final do experimento. A mistura de solução metanólica não foi testada com DSA[®] devido à baixa eficiência do ânodo nas soluções contendo apenas um contaminante.

Como esperado, os resultados da degradação experimental se ajustam bem ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem em ambos os meios, como pode ser observado na Figura 5.3. Embora os processos eletroquímicos sejam tipicamente regidos pela cinética de ordem zero (I/nF), o tratamento eletroquímico de soluções diluídas contendo poluentes segue este modelo de primeira ordem, pois a degradação não é controlada pela troca de elétrons na superfície dos eletrodos, mas predominantemente pelo transporte dos poluentes para a superfície do eletrodo ou pela ação de oxidantes produzidos nessas superfícies. Na Tabela 5.1 estão representados os valores das constantes de velocidade determinados para a transformação de BTX usando-se eletrodos DSA[®] e Si/DDB em meio aquoso e metanólico. É importante notar que, como a Figura 5.2 já indicava, o valor da constante cinética para cada composto em soluções aquosas

TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DO BENZENO, TOLUENO E XILENO
EM MEIO METANÓLICO

Tabela 5.1 - Constantes cinéticas* e porcentagem de remoção para a eletrólise de COVs.

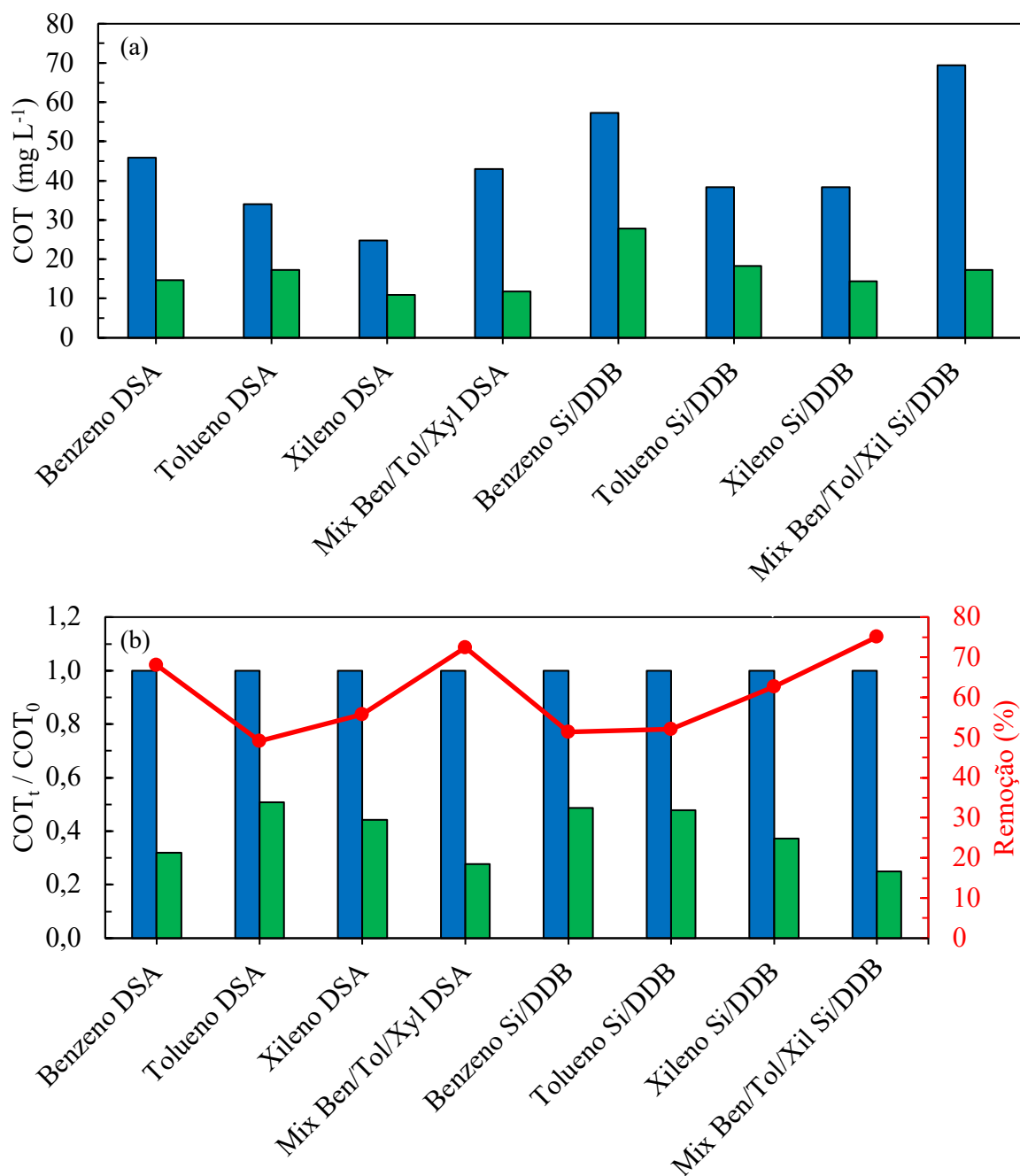
		DSA®			Si/DDB			
		k / min ⁻¹	R ²	Conversão	k / min ⁻¹	R ²	Conversão	
Individuais	Água	Benzeno	0,0107	0,986	86,7%	0,0225	0,906	95,8%
		Tolueno	0,0166	0,999	94,8%	0,0244	0,960	99,0%
		Xileno	0,0168	0,991	95,9%	0,0444	0,984	99,5%
	Metanol	Benzeno	0,0030	0,992	28,6%	0,0062	0,962	66,3%
		Tolueno	0,0034	0,976	30,3%	0,0050	0,960	71,6%
		Xileno	0,0037	0,969	31,6%	0,0047	0,966	60,1%
Ternária	Água	Benzeno	0,0153	0,931	83,0%	0,0093	0,901	82,5%
		Tolueno	0,0292	0,924	98,0%	0,0258	0,978	99,0%
		Xileno	0,0318	0,980	99,8%	0,0338	0,990	99,8%
	Metanol	Benzeno				0,0030	0,920	42,6%
		Tolueno				0,0028	0,944	41,4%
		Xileno				0,0028	0,937	41,1%

*Os valores das constantes cinéticas foram calculados utilizando-se os gráficos representados na Figura 5.3. *Fonte:* Próprio autor.

aumenta na ordem benzeno<tolueno<xileno, independentemente do eletrodo utilizado. Esses resultados concordam com a afirmação de que a funcionalização do anel benzênico origina moléculas mais eletro reativas e isso facilita a degradação do composto por oxidação eletroquímica. Além disso, em meio metanólico, é possível notar que o Si/DDB é mais eficiente que o DSA®, apresentando valores de constante cinética até três vezes maiores.

Durante o tratamento por oxidação eletroquímica, um dos pontos mais importantes a se considerar é evitar a geração de produtos mais tóxicos durante as transformações sofridas pelos poluentes durante o tratamento. Tradicionalmente, considera-se que um processo de tratamento é eficiente se a mineralização completa do composto for alcançada. Na Figura 5.4 estão representados os valores de COT inicial e final medidos (Figura 5.4.a) e normalizados para melhor observação (Figura 5.4.b), bem como a porcentagem de remoção de COT em cada teste realizado em soluções aquosas para uma carga de corrente aplicada de 1,32 Ah L⁻¹.

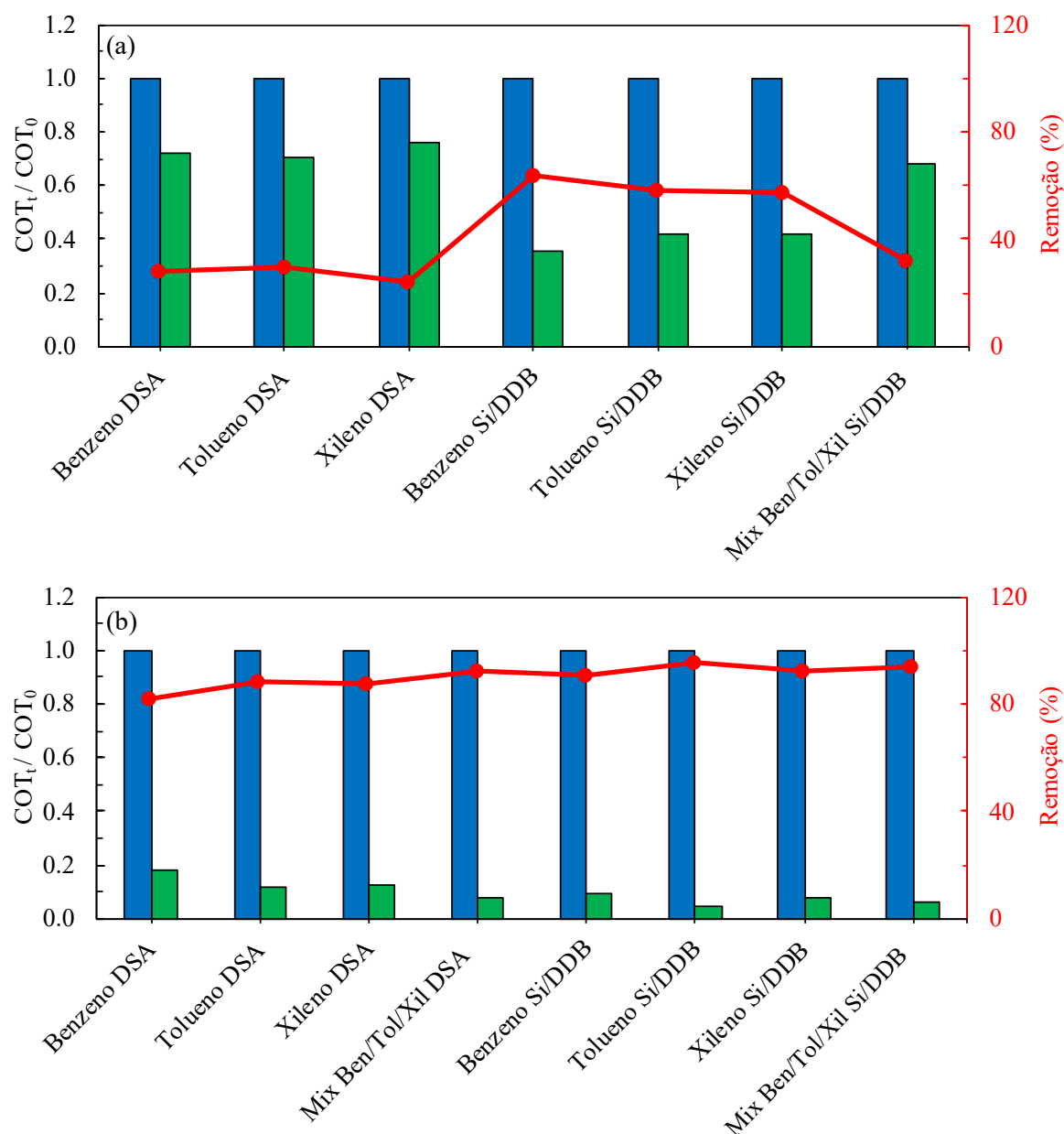
Figura 5.4 – Valores iniciais (■) e finais (■) medidos (a) e normalizados (b) e porcentagens de remoção (●, eixo direito) de COT na oxidação eletroquímica de BTX e suas misturas ternárias com DSA® e DDB em meio aquoso para uma carga elétrica aplicada de $1,32 \text{ Ah L}^{-1}$. Eletrólito: $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.



Fonte: Próprio autor.

Considerando-se os valores iniciais e finais de COT alcançados, há um mínimo de cerca de 50% de mineralização após a passagem de uma carga elétrica de $1,32 \text{ Ah L}^{-1}$. Isso implica, como esperado, que a mineralização seja a principal via de eliminação de COVs no

Figura 5.5 – Valores iniciais (■) e finais (■) teóricos (a) e normalizados (b) e porcentagens de remoção (●, eixo direito) de COT na oxidação eletroquímica de BTX e suas misturas ternárias com DSA® e DDB em meio metanólico para uma carga elétrica aplicada de 1,32 Ah L⁻¹. Eletrólito: 0,050 mol L⁻¹ H₂SO₄.



Fonte: Próprio autor.

processo de eletro-oxidação. Em geral, ambos os tipos de eletrodos apresentam porcentagem de remoção semelhante. Na Figura 5.5 estão representados os valores teóricos de COT para as soluções metanólicas calculados com base na quantificação dos produtos de degradação. Infelizmente, não é possível medir o COT a partir dessas soluções, uma vez que a concentração extremamente grande de carbono do metanol faz com que a medição não seja suficientemente

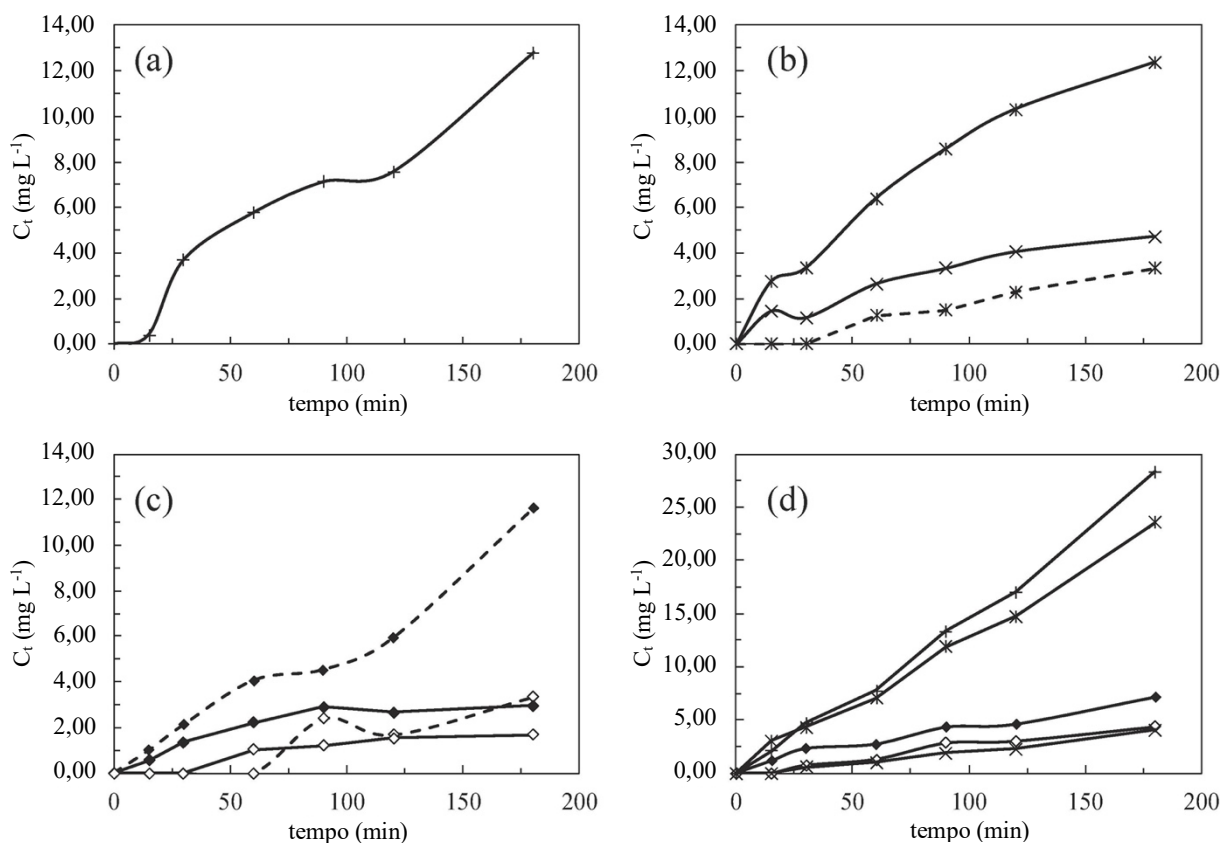
precisa. Os valores normalizados estão representados na Figura 5.5.a. Adicionalmente, o mesmo foi feito para soluções aquosas, com o intuito de confirmar a confiabilidade desse tipo de determinação e os resultados estão representados na Figura 5.5.b. Como pode ser observado, é evidente o melhor desempenho do ânodo Si/DDB, uma vez que sua eficiência em meio metanólico supera a do DSA[®].

5.1.2. Mudança de ponto de vista: da destruição à conversão

Até o momento, foi possível se verificar que a degradação via oxidação eletroquímica de COVs é possível usando ânodos DSA[®] e Si/DDB em meio aquoso. A remoção desses compostos também é possível a partir de soluções metanólicas e as taxas de remoção são ainda maiores quando foram utilizados anodos Si/DDB. Um ponto importante a ser destacado é que, ao contrário de trabalhos anteriores, nos quais a degradação em meio metanólico foi avaliada e praticamente os mesmos intermediários foram encontrados em soluções aquosas e metanólicas [22,23], no presente trabalho, a formação de espécies de alto valor agregado pode representar um ponto de virada para a tecnologia. Assim, apesar da mineralização ser menor quando a eletrólise é realizada em meio metanólico, uma observação importante é a formação dessas substâncias como produtos de degradação, como pode ser observado na Figura 5.6, que mostra a concentração das diferentes substâncias de valor agregado que foram obtidas durante a oxidação eletroquímica dos diferentes COVs com ambos os ânodos em meio metanólico.

Com o Si/DDB, foi produzida uma maior concentração dessas substâncias, além da maior mineralização, o que significa uma maior atividade eletroquímica. Assim, uma alta concentração de anisol foi produzida a partir do benzeno (Figura 5.6.a). Esta substância é usada como precursor de perfumes, nas indústrias farmacêutica e química e também é considerada um dos solventes mais verdes [24,25], podendo substituir alguns perigosos, como a piperidina [26,27]. A partir das soluções de tolueno, são gerados 2-metilanisol e 4-metilanisol e, como pode ser visto tanto na Figura 5.6.b (solução individual do poluente) quanto na 5.6.d (solução ternária), há preferência pela formação da segunda substância. Além disso, sabe-se que um grupo substituinte ligado no anel aromático afeta tanto a reatividade da substância quanto a orientação do novo grupo de entrada [28]. Substituintes alquila ligados ao anel benzênico guiam a adição de um grupo eletrófilo para as posições *orto* e *para* devido à sua capacidade de estabilizar carbocátions. A maior concentração do composto com o grupo -OCH₃ na posição

Figura 5.6 – Concentração de substâncias de valor agregado produzidas a partir de soluções em meio metanólico durante a oxidação eletroquímica de (a) benzeno, (b) tolueno, (c) xileno e (d) a solução ternária. (+) anisol, (×) 2-metilanisol, (*) 4-metilanisol (◆) 1-(metoximetil)-4-metilbenzeno, (◇) 2,4 e 2,5 dimetilanisol. Ânodo: DSA[®] (linha tracejada) e DDB (linha contínua). Eletrólito-suporte: 0,050 mol L⁻¹ H₂SO₄. Densidade de corrente: 30 mA cm⁻².



Fonte: Próprio autor.

para pode estar relacionada à limitação física pelo grupo ligante adjacente. Assim como o anisol, essas substâncias são usadas como precursores de fragrâncias e não representam risco para os humanos [29]. O xileno gera os produtos de degradação 2,4-dimetilanisol e 2,5-dimetilanisol, conforme mostrado na Figura 5.6.c (solução individual do poluente) e 5.6.d (solução ternária), além de 1-(metoximetil)-4-metilbenzeno como produto primário. Infelizmente, com o método cromatográfico utilizado neste trabalho, não foi possível separar a banda desses dois isômeros. No entanto, seguindo a mesma ideia para a predominância do 4-metilanisol durante a eletrólise do tolueno, seria de se esperar uma quantidade maior de 2,5-dimetilanisol. Além destes compostos de valor agregado, também foi possível detectar a formação de tolualdeído em concentração muito baixa (<1 mg L⁻¹ ao final do experimento).

Tabela 5.2 – Percentual de produtos de valor agregado obtidos da oxidação eletroquímica de BTX em relação à quantidade de poluente removido.

	Soluções individuais		Solução ternária
	DSA [®]	Si/DDB	Si/DDB
Anisol (a partir do benzeno)	0,0%	1,0%	2,9%
2-Metilanisol (a partir do tolueno)	0,0%	1,4%	3,0%
4-Metilanisole (a partir do tolueno)	1,8%	3,6%	17,5%
2,4 e 2,5 dimetilanisol (a partir do xileno)	3,6%	0,7%	2,6%
1-(metoximetil)-4-metilbenzeno (a partir do xileno)	12,7%	1,3%	4,3%

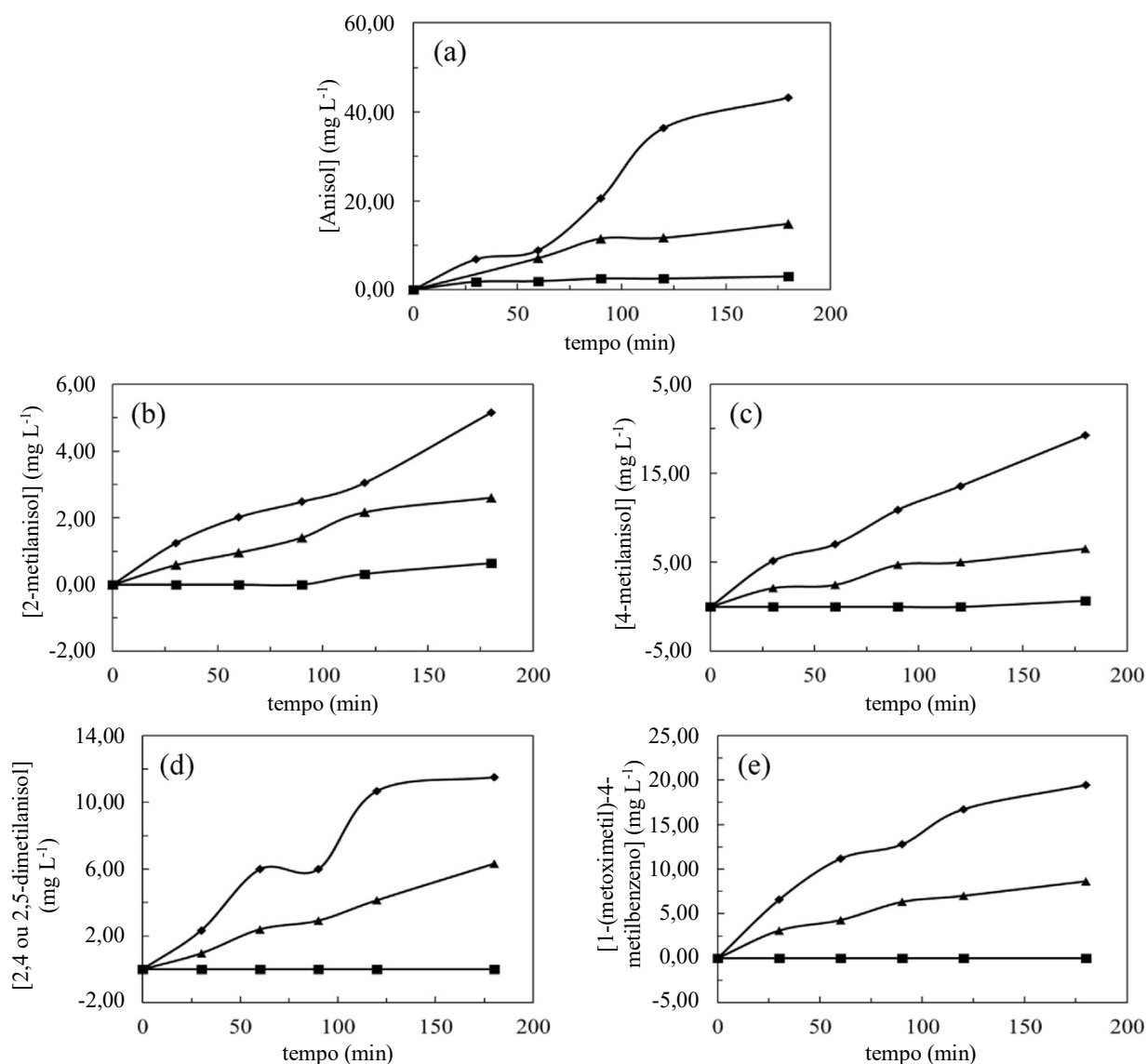
Fonte: Próprio autor.

É importante notar que nos experimentos realizados com DSA[®] não foram detectados anisol e 2-metilanisol.

Uma vez que, a partir da solução metanólica, é possível tanto o processo de remoção quanto a produção de substâncias de valor agregado, é importante considerar a quantidade de contaminante que está sendo valorizada. Na Tabela 5.2 estão representados o percentual de cada produto gerado em relação à quantidade de poluente removido. Como pode ser observado, com exceção da oxidação eletroquímica do xileno, o Si/DDB teve um maior percentual de formação de substâncias de valor agregado. Esse resultado indica que a promoção na geração dessas espécies pode se tornar uma mudança de paradigma no desenvolvimento de tecnologias de tratamento.

Considerando que a presente Tese tem o intuito de realizar a pré-concentração de contaminantes antes do processo de tratamento eletroquímico, é importante compreender o que ocorre com o aumento da concentração inicial dos contaminantes e se a produção das substâncias de valor agregado é afetada. Portanto, avaliou-se a produção dessas substâncias aromáticas a partir de soluções com diferentes concentrações iniciais de contaminantes e os resultados são apresentados na Figura 5.7. É possível notar que a quantidade de cada substância aumenta proporcionalmente à concentração inicial do contaminante, conforme almejado, exceto pela formação de 4-metilanisol, que é três vezes maior para a solução com concentração inicial de 1.000 mg L⁻¹ de tolueno em relação à solução com 500 mg L⁻¹ como concentração

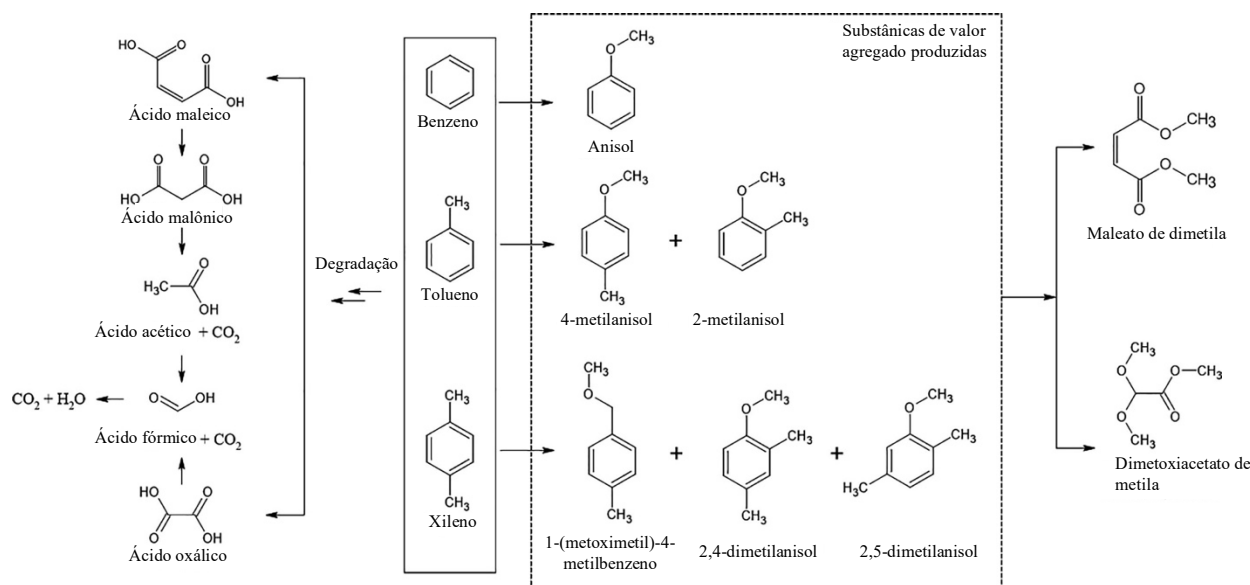
Figura 5.7 – Concentração de substâncias de valor agregado produzidas a partir de soluções em meio metanólico durante a oxidação eletroquímica de (a) benzeno, (b e c) tolueno e (d e e) xileno em diferentes concentrações iniciais: (■) 100 mg L⁻¹, (▲) 500 mg L⁻¹ e (◆) 1.000 mg L⁻¹. Ânodo: Si/DDB. Eletrólito-suporte: 0,050 mol L⁻¹ H₂SO₄. Densidade de corrente: 30 mA cm⁻².



Fonte: Próprio autor.

inicial. Para as soluções de menor concentração (100 mg L⁻¹), não há produção de substâncias de valor agregado. A análise desses resultados implica em uma grande vantagem para realizar a pré-concentração do contaminante e posterior tratamento eletroquímico em meio metanólico.

Considerando os resultados obtidos nesse estudo e com base nas observações sobre a oxidação eletroquímica de COVs em meio metanólico, uma rota de degradação foi proposta,

Figura 5.8 – Rotas de produção de substâncias de valor agregado e de degradação de BTX.

Fonte: Próprio autor.

sendo representada na Figura 5.8. Diferentemente do meio aquoso, no qual compostos são gerados pelo ataque eletrofílico de radicais hidroxila, como por exemplo fenol, ácido benzoico e benzaldeído [7,30,31], as substâncias identificadas neste trabalho são provenientes do metanol. É uma indicação de que os radicais $-OCH_3$ são responsáveis pela formação das substâncias de valor agregado. Conforme discutido anteriormente, em meio metanólico também ocorre a destruição do contaminante e a detecção de alguns ácidos em baixa concentração ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$), como por exemplo o ácido maleico, ácido malônico e ácido oxálico, comprova essa afirmação. Além disso, houve também a detecção do maleato de dimetila e do dimetoxiacetato de metila, indicando que há degradação de alguma substância de valor agregado, apesar da concentração desses compostos aparentemente não ter diminuído durante os experimentos.

Esses resultados indicam a relevância de explorar o novo conceito de eletro refinaria, que é uma forma de transformar poluentes em espécies valiosas pela tecnologia eletroquímica, podendo ser intensificada com a estratégia de combinação de técnicas de adsorção-dessorção-eletrólise, na qual os poluentes são concentrados em CAG, liberados para uma solução metanólica e então eletrolisados. Essa estratégia é promissora não apenas para o tratamento de poluentes contidos em líquidos, mas também em gases.

5.2. Considerações gerais

Neste capítulo foram destacados os aspectos da oxidação eletroquímica de BTX em meio aquoso e metanólico. Foi possível verificar que a remoção de COVs de soluções aquosas é muito mais eficaz (independentemente do ânodo utilizado) quando comparadas à remoção em soluções metanólicas. Dessa forma, mais de 90% do contaminante foi destruído a partir de solução aquosa, enquanto apenas 30% e 60% foram alcançados para eletrodos DSA® e Si/DDB, respectivamente, a partir de soluções metanólicas contendo os contaminantes individualmente. A partir da solução ternária preparada em meio metanólico, a remoção foi de cerca de 40% de cada poluente. A grande vantagem da utilização do metanol como solvente é que substâncias de valor agregado podem ser produzidas durante a oxidação eletroquímica dos BTX. Além disso, foi possível verificar que, quanto maior a concentração inicial do contaminante, maior será a geração de substâncias de valor agregado. Isso pode ser uma grande vantagem no sistema de pré-concentração de contaminantes e posterior tratamento eletroquímico. Adicionalmente, esses resultados podem levar a uma mudança de paradigma no tratamento eletroquímico de efluentes e pode se tornar uma forma de convertê-los em substâncias de interesse comercial em processos de eletro refinação.

5.3. Bibliografia

1. YANG, C.; MIAO, G.; PI, Y.; XIA, Q.; WU, J.; LI, Z.; XIAO, J. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: a review. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 370, p. 1128–1153, 2019.
2. HE, C.; CHENG, J.; ZHANG, X.; DOUTHWAITE, M.; PATTISSON, S.; HAO, Z. Recent advances in the catalytic oxidation of volatile organic compounds: a review based on pollutant sorts and sources. **Chemical Reviews**, Washington, v. 119, n. 7, p. 4471–4568, 2019.
3. ZHU, L.; SHEN, D.; LUO, K. H. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 389, p. 122102, 2020.
4. CASTAÑEDA-JUÁREZ, M.; MUÑOZ-MORALES, M.; SOUZA, F. L.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; ALMAZÁN-SÁNCHEZ, P. T.; LINARES-HERNÁNDEZ, I.; RODRIGO, M. A. Electro-absorbers: a comparison on their performance with jet-absorbers and absorption columns. **Catalysts**, Basel, v. 10, n. 6, p. 653, 2020.

5. ESCALONA-DURÁN, F.; SÁEZ, C.; LOBATO, J.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A. Electroscrubbers for removing volatile organic compounds and odorous substances from polluted gaseous streams. **Current Opinion in Electrochemistry**, Amsterdam, v. 28, p. 100718, 2021.
6. ESCALONA-DURAN, F.; MUÑOZ-MORALES, M.; SAEZ, C.; CAÑIZARES, P.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A. Continuous electro-scrubbers for the removal of perchloroethylene: Keys for selection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 892, p. 115267, 2021.
7. ESCALONA-DURÁN, F.; MUÑOZ-MORALES, M.; DE FREITAS ARAÚJO, K. C.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A. Comparison of the performance of packed column and jet electro-scrubbers for the removal of toluene. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxford, v. 9, n. 5, 2021.
8. GONZÁLEZ-PÉREZ, O.; MUÑOZ-MORALES, M.; SOUZA, F. L.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Jet electro-absorbers for the treatment of gaseous perchloroethylene wastes. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 395, p. 125096, 2020.
9. BARRERA-DÍAZ, C.; CAÑIZARES, P.; FERNÁNDEZ, F. J.; NATIVIDAD, R.; RODRIGO, M. A. Electrochemical advanced oxidation processes: an overview of the current applications to actual industrial effluents. **Journal of the Mexican Chemical Society**, Cidade do México, v. 58, n. 3, p. 256–275, 2014.
10. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRÉS, I.; SCIALDONE, O. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. **Chemical Reviews**, Washington, v. 115, n. 24, p. 13362–13407, 2015.
11. RODRIGO, M. A.; OTURAN, M. A.; OTURAN, N. Electrochemically assisted remediation of pesticides in soils and water: a review. **Chemical Reviews**, Washington, v. 114, n. 17, p. 8720–8745, 2014.
12. SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014.
13. GARCIA-RODRIGUEZ, O.; MOUSSET, E.; OLVERA-VARGAS, H.; LEFEBVRE, O. Electrochemical treatment of highly concentrated wastewater: a review of experimental and modeling approaches from lab- to full-scale. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, Philadelphia, v. 52, n. 2, p. 240-309, 2022.

14. CHAPLIN, B. P. The prospect of electrochemical technologies advancing worldwide water treatment. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 52, n. 3, p. 596–604, 2019.
15. GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; CHONG, M. N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — a review. **Process Safety and Environmental Protection**, Amsterdam, v. 113, p. 48–67, 2018.
16. BRILLAS, E. Electro-fenton, UVA photoelectro-fenton and solar photoelectro-fenton treatments of organics in waters using a boron-doped diamond anode: a review. **Journal of the Mexican Chemical Society**, Cidade do México, v. 58, n. 3, p. 239–255, 2014.
17. BARAZESH, J. M.; PRASSE, C.; SEDLAK, D. L. Electrochemical transformation of trace organic contaminants in the presence of halide and carbonate ions. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 50, n. 18, p. 10143–10152, 2016.
18. RADJENOVIĆ, J.; FARRÉ, M. J.; MU, Y.; GERNJAK, W.; KELLER, J. Reductive electrochemical remediation of emerging and regulated disinfection byproducts. **Water Research**, Oxford, v. 46, n. 6, p. 1705–1714, 2012.
19. TRELLU, C.; COETSIER, C.; ROUCH, J. C.; ESMILAIRE, R.; RIVALLIN, M.; CRETIN, M.; CAUSSERAND, C. Mineralization of organic pollutants by anodic oxidation using reactive electrochemical membrane synthesized from carbothermal reduction of TiO₂. **Water Research**, Oxford, v. 131, p. 310–319, 2018.
20. BIARD, P. F.; COUVERT, A.; GIRAUDET, S. Volatile organic compounds absorption in packed column: theoretical assessment of water, DEHA and PDMS 50 as absorbents. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, New York, v. 59, p. 70–78, 2018.
21. MONTILLA, F. **Fabricación y caracterización de nuevos materiales electrónicos para la transformación-eliminación de compuestos aromáticos en disolución acuosa**. Orientadores: José Luis Vázquez Picó; Emilia Morallón Nuñez. 2003. 441 f. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) – Universidad de Alicante, Alicante, 2003.
22. MUÑOZ-MORALES, M.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Improvement of electrochemical oxidation efficiency through combination with adsorption processes. **Journal of Environmental Management**, London, v. 262, 2020.
23. MUÑOZ-MORALES, M.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. A new electrochemically-based process for the removal of perchloroethylene from gaseous effluents. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 361, p. 609–614, 2019.

24. ALDER, C. M.; HAYLER, J. D.; HENDERSON, R. K.; REDMAN, A. M.; SHUKLA, L.; SHUSTER, L. E.; SNEDDON, H. F. Updating and further expanding GSK's solvent sustainability guide. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 18, n. 13, p. 3879–3890, 2016.
25. PRAT, D.; WELLS, A.; HAYLER, J.; SNEDDON, H.; MCELROY, C. R.; ABOU-SHEHADA, S.; DUNN, P. J. CHEM21 selection guide of classical- and less classical-solvents. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 18, n. 1, p. 288–296, 2016.
26. HENDERSON, R. K.; HILL, A. P.; REDMAN, A. M.; SNEDDON, H. F. Development of GSK's acid and base selection guides. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 17, n. 2, p. 945–949, 2015.
27. PŘIBYLKA, A.; PASTOREK, M.; GREPL, M.; SCHÜTZNEROVÁ, E. P. The application of anisole in greener solid-phase peptide synthesis protocols – compatibility with green bases in fmoc removal and new green binary mixture for coupling. **Tetrahedron**, Oxford, v. 99, p. 132452, 2021.
28. SOLOMONS, G. T.; FRYHLE, C. B. **Organic Chemistry**. 10 ed. Hoboken: John Wiley, 2011.
29. API, A. M.; BELSITO, D.; BOTELHO, D.; BROWNE, D.; BRUZE, M.; BURTON, G. A.; BUSCHMANN, J.; DAGLI, M. L.; DATE, M.; DEKANT, W.; DEODHAR, C.; FRANCIS, M.; FRYER, A. D.; JOSHI, K.; LA CAVA, S.; LAPCZYNSKI, A.; LIEBLER, D. C.; O'BRIEN, D.; PARAKHIA, R.; PATEL, A.; PENNING, T. M.; RITACCO, G.; ROMINE, J.; SALVITO, D.; SCHULTZ, T. W.; SIPES, I. G.; THAKKAR, Y.; THEOPHILUS, E. H.; TIETHOF, A. K.; TOKURA, Y.; TSANG, S.; WAHLER, J. Rifm fragrance ingredient safety assessment p-Methylanisole, CAS Registry Number 104-93-8. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 115, p. S241–S247, 2018.
30. AL-SABAHI, J.; BORA, T.; AL-ABRI, M.; DUTTA, J. Efficient visible light photocatalysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) in aqueous solutions using supported zinc oxide nanorods. **PLoS ONE**, São Francisco, v. 12, n. 12, p. e0189276, 2017.
31. ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C. L.; CAPPELLETTI, G.; NALDONI, A.; PIROLA, C. Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: relationship between surface species and catalyst features. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 42, n. 17, p. 6671–6676, 2008.

CAPÍTULO 6

COMBINAÇÃO DE TÉCNICAS DE
ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO
ELETROQUÍMICA NO TRATAMENTO DE
SOLUÇÕES CONTAMINADAS POR
BENZENO

O presente capítulo foi baseado no seguinte documento:

Rodrigo de Mello; Artur J. Motheo; Cristina Sáez; Manuel A. Rodrigo. *Combination of granular activated carbon adsorption and electrochemical oxidation processes in methanol medium for benzene removal*. *Electrochimica Acta* (2022), **425**, 140681.

O benzeno é um dos COVs mais tóxicos, voláteis e solúveis, facilmente introduzido em corpos d'água devido sua solubilidade ser razoavelmente elevada [1]. As atividades antropogênicas são as principais fontes de emissão de benzeno para o meio ambiente e muitos efluentes da indústria petroquímica são conhecidos por poluir os ecossistemas com benzeno. Além disso, acidentes naturais como vazamentos de tanques de armazenamento de petróleo subterrâneos e derramamentos de poços de petróleo, refinarias e transportes aumentam a presença dessa substância no meio ambiente [2].

O tratamento de efluentes pela aplicação do processo de adsorção é considerado uma das tecnologias não destrutivas mais promissoras, devido à operação flexível, baixo consumo de energia e custo-benefício atrativo [1,3]. Dentre os adsorventes que podem ser utilizados para reter contaminantes, o CA é um dos materiais mais versáteis, pois possui uma grande área superficial específica e uma estrutura de poros bem desenvolvida e homogênea. Além disso, sua alta capacidade de adsorção de COVs é uma característica muito importante [3]. No entanto, a principal preocupação é como recuperar e reativar o AC quando está saturado com o poluente orgânico. Alguns trabalhos têm sido feitos para reduzir os custos de operação e o tratamento eletroquímico pode ser uma forma de fazer isso [4,5]. O tratamento eletroquímico de soluções contaminadas pode levar à mineralização completa dos compostos orgânicos, ou seja, esse processo pode promover a oxidação das moléculas a CO₂ e H₂O, espécies menos danosas ao meio ambiente [6]. Existem muitos estudos comprovando a viabilidade desta técnica [7–17], entretanto, conforme discutido no Capítulo 1, as limitações de transferência de massa diminuem a eficiência do processo quando soluções diluídas são tratadas [16,18].

Conforme apresentado nos Capítulo 4, o tratamento em soluções em meio metanólico foi capaz de remover a TeC utilizando-se DSA[®] com a mesma eficiência que a remoção a partir de soluções aquosas. No Capítulo 5, foi verificada a possibilidade de remoção de COVs também de soluções metanólicas e, além da remoção, foram geradas substâncias de interesse comercial, agregando valor ao tratamento. Esses resultados, apesar da eficiência no processo de remoção ser inferior quando comparadas às soluções aquosas, podem significar uma mudança nos paradigmas de tratamento de efluente contaminados com COVs, representado um grande passo na direção da eletro refinaria.

Considerando-se este cenário, neste capítulo foi proposto, pela primeira vez, a combinação de um processo de três etapas para remoção de benzeno de correntes de água. A tecnologia envolve a adsorção usando CAG, dessorção com metanol para obter uma solução altamente concentrada e seu tratamento eletroquímico usando um eletrodo Si/DDB.

6.1. Resultados e discussão

6.1.1. Testes de adsorção

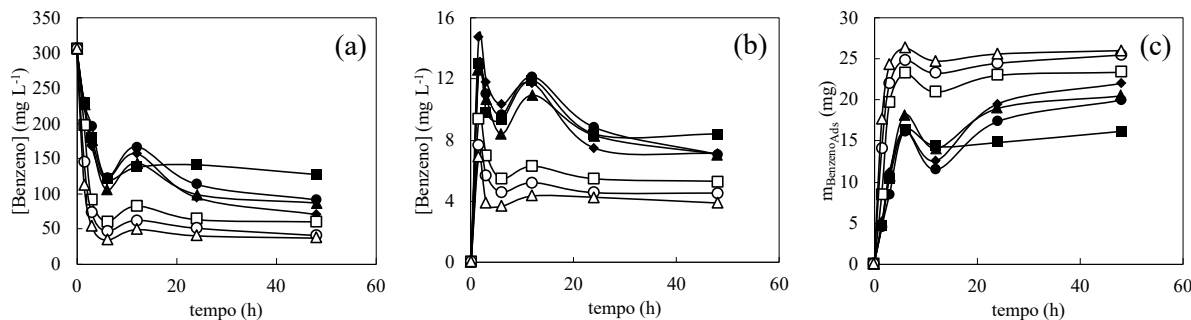
Inicialmente, foram realizados testes de adsorção para determinação do equilíbrio termodinâmico a partir de soluções aquosas e metanólicas contaminadas com benzeno. Na Figura 6.1 estão representados os resultados dos testes de adsorção em CAG a partir de soluções aquosas. Como é possível verificar na Figura 6.1.a, o equilíbrio termodinâmico foi alcançado após cerca de 5 horas de experimento no caso das menores quantidades de CAG e após 2,5 horas para os frascos contendo maior quantidade de adsorvente. Como esperado, aumentando-se a quantidade de CAG, diminui a concentração do poluente na solução quando o equilíbrio é estabelecido. É importante notar que o equilíbrio termodinâmico também foi alcançado na fase gasosa (Figura 6.1.b), composta pelo benzeno volatilizado, seguindo o mesmo perfil das soluções. É interessante que as concentrações nas fases gasosa e líquida sejam proporcionais, o que comprova o equilíbrio líquido/vapor no equilíbrio termodinâmico. A quantidade máxima de benzeno adsorvida foi de aproximadamente 25 mg quando se utilizou 0,500 g de GAC, como pode ser observado na Figura 6.1.c, e a quantidade mínima foi de 15 mg para 0,010 g de GAC.

No caso dos experimentos realizados em soluções metanólicas, a quantidade de benzeno adsorvida em qualquer uma das diferentes quantidades de CAG adicionadas foi nula, como pode ser observado na Figura 6.2. Esses resultados concordam com Muñoz-Morales et al. [19], que comprovaram que o líquido onde o adsorvato está contido influencia a capacidade de adsorção do CAG. Na verdade, o metanol é normalmente usado na dessorção de compostos orgânicos do CAG em laboratórios de química analítica e a análise dos resultados prova que esse solvente é muito eficiente na dessorção do benzeno do CAG.

Um ponto interessante a ser notado é que, em soluções preparadas utilizando-se o metanol como solvente, a quantidade de benzeno na fase gasosa é muito menor que no caso de soluções em meio aquoso, como pode ser observado na Figura 6.3, que mostra a relação entre a concentração de benzeno em líquido (abscissa) e na fase gasosa (ordenada). Em

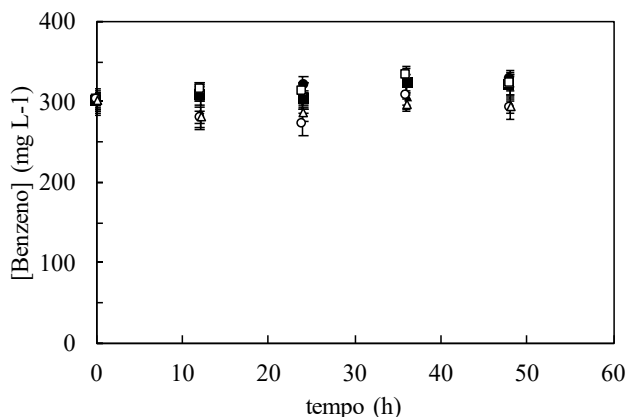
COMBINAÇÃO DE TÉCNICAS DE ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA NO TRATAMENTO DE SOLUÇÕES CONTAMINADAS POR BENZENO

Figura 6.1 – Decaimento da concentração de benzeno da solução aquosa (a), concentração de benzeno na fase gasosa (volatilizada) (b) e massa de benzeno adsorvida em CAG (c) durante o teste de adsorção em soluções aquosas com diferentes quantidades de CAG: (-■-) 0,010 g, (-●-) 0,025 g, (-▲-) 0,050 g, (-◆-) 0,075 g, (-□-) 0,100 g, (-○-) 0,250 g e (-△-) 0,500 g. T = 25 °C.



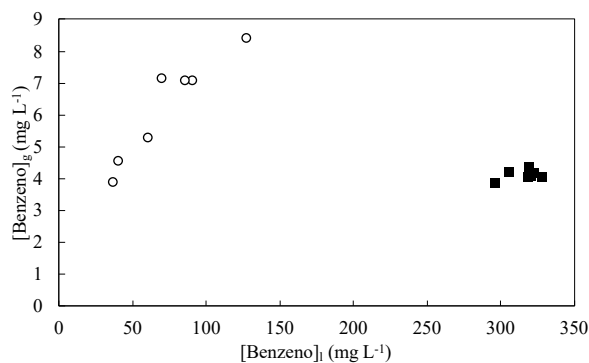
Fonte: Próprio autor.

Figura 6.2 – Concentração de benzeno durante os testes de adsorção em soluções metanólicas com diferentes quantidades de CAG: (-■-) 0,010 g, (-●-) 0,025 g, (-▲-) 0,050 g, (-◆-) 0,075 g, (-□-) 0,100 g, (-○-) 0,250 g e (-△-) 0,500 g. T = 25 °C.



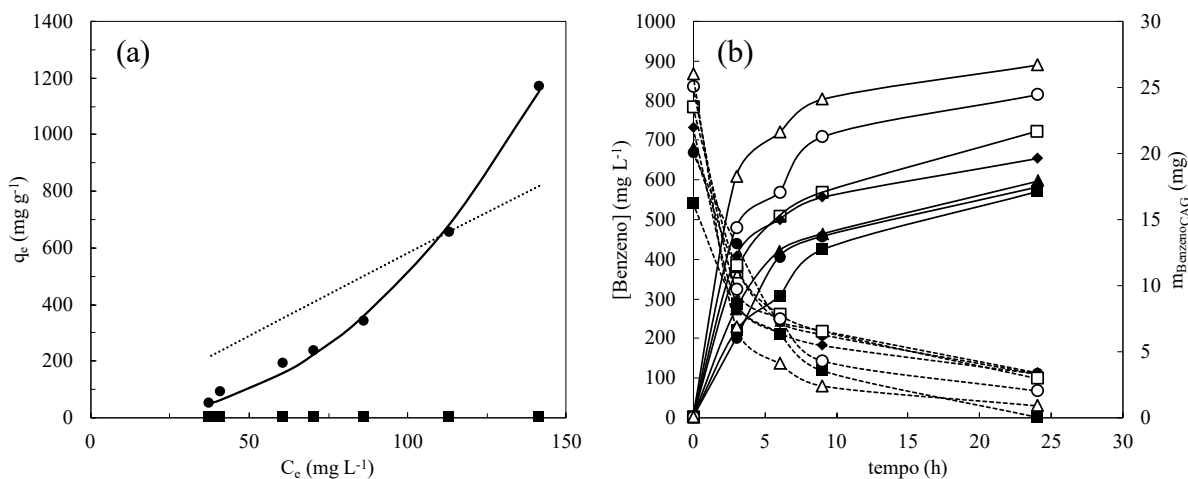
Fonte: Próprio autor.

Figura 6.3 – Relação entre a concentração de benzeno nas fases líquida e gasosa durante os experimentos isotérmicos realizados com água (○) e metanol (■).



Fonte: Próprio autor.

Figura 6.4 – (a) Isotermas de adsorção de benzeno em água (●) e em metanol (■) obtidas a 25 °C e dados ajustados pelos modelos de Langmuir (linha tracejada) e Freundlich (linha contínua). (b) Dessorção de benzeno (b) em 0,030 L de metanol de diferentes quantidades de CAG: (-■-) 0,010 g, (-●-) 0,025 g, (-▲-) 0,050 g, (-◆-) 0,075 g, (-□-) 0,100 g, (-○-) 0,250 g e (-△-) 0,500 g. Eixo esquerdo: concentração de benzeno em metanol (linha contínua) e; eixo direito: massa de benzeno restante no CAG (linha tracejada).



Fonte: Próprio autor.

soluções metanólicas, a concentração na fase gasosa é tão baixa quanto a mínima observada em soluções aquosas. Além disso, a proporcionalidade entre ambas as concentrações em soluções aquosas é evidente. Considerando-se os valores representados, é possível verificar que a relação entre a concentração na fase líquida e na fase gasosa em soluções aquosas chega a 10%, enquanto que em soluções metanólicas a razão fica próxima de 1%. Levando-se em conta esses resultados, o tratamento eletroquímico do benzeno em meio metanólico é muito promissor, pois uma quantidade menor de benzeno é capaz de se volatilizar e contaminar o ar atmosférico.

As isotermas (a quantidade de benzeno adsorvida no CAG (q_e) em função da concentração de equilíbrio de benzeno em solução (C_e)) para benzeno em água e em metanol, bem como o ajuste dos resultados aos modelos de Langmuir e de Freundlich, estão representadas na Figura 6.4.a. É importante ressaltar que a capacidade de retenção em água é maior do que em metanol. Isso significa que o metanol é um solvente muito bom para ser utilizado na etapa de dessorção do benzeno adsorvido no CAG, gerando uma solução altamente concentrada. Isso é confirmado no teste de dessorção com metanol, como pode ser visto na Figura 6.4.b. Toda a quantidade de benzeno foi dessorvida do CAG muito rapidamente utilizando metanol e, após 6 horas de experimento, a etapa de dessorção atingiu o equilíbrio

COMBINAÇÃO DE TÉCNICAS DE ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO
ELETROQUÍMICA NO TRATAMENTO DE SOLUÇÕES CONTAMINADAS
POR BENZENO

Tabela 6.1 – Parâmetros determinados para os modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de benzeno em CAG a partir de soluções aquosas. T = 25 °C.

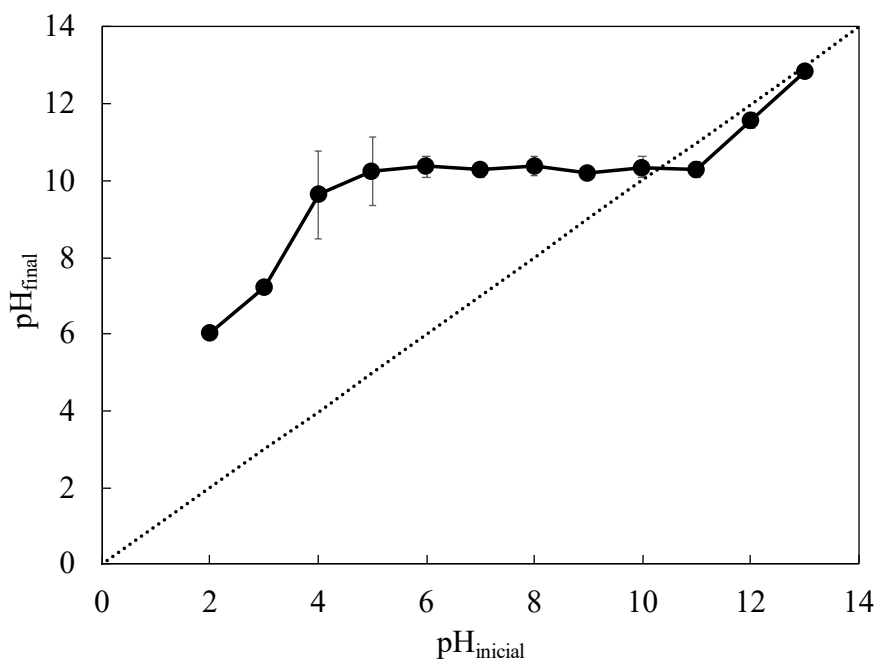
Modelo de isoterma	Parâmetros	Valor
Langmuir	q_{max} ($mg_{Ads} g^{-1} CAG$)	278.775
	K_L ($L mg^{-1}$)	$2,086 \times 10^{-5}$
	R^2	0,733
Freundlich	K_F ($(mg_{Ads} g^{-1} GAC)(L mg^{-1})^{1/n}$)	0,0105
	n	0,427
	R^2	0,996

Fonte: Próprio autor.

termodinâmico. Isso significa que o contaminante pode ser pré-concentrado em metanol e esta solução pode ser usada posteriormente para degradar o poluente.

Os parâmetros dos modelos calculados de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich estão representados na Tabela 6.1. Como pode ser observado na Figura 6.4.a e na Tabela 6.1, os dados de equilíbrio termodinâmico para a adsorção de benzeno no CAG ajustam-se melhor ao modelo de Freundlich do que ao modelo de Langmuir. Esses resultados sugerem que a adsorção do benzeno no CAG não ocorre como uma monocamada e pode ser explicada pelas interações entre os elétrons π , que são descentralizados na molécula de benzeno, e as interações intermoleculares de van der Waals podem ocorrer [20]. De acordo com Wibowo et al. [20], no caso de o CAG apresentar uma certa basicidade, as interações entre o anel benzênico e os orbitais π do carbono são favorecidas. Assim, pH no ponto de carga zero do CAG usado neste trabalho foi determinado e o valor encontrado foi 10,29, conforme representado na Figura 6.5, corroborando com essa afirmação.

A análise dos resultados apresentados nessa seção mostrou que mesmo uma pequena quantidade de CAG pode adsorver uma grande quantidade de benzeno e que o metanol é um solvente muito bom para dessorver toda a quantidade de benzeno adsorvida no CAG, indicando a viabilidade da tecnologia de pré-concentração de benzeno.

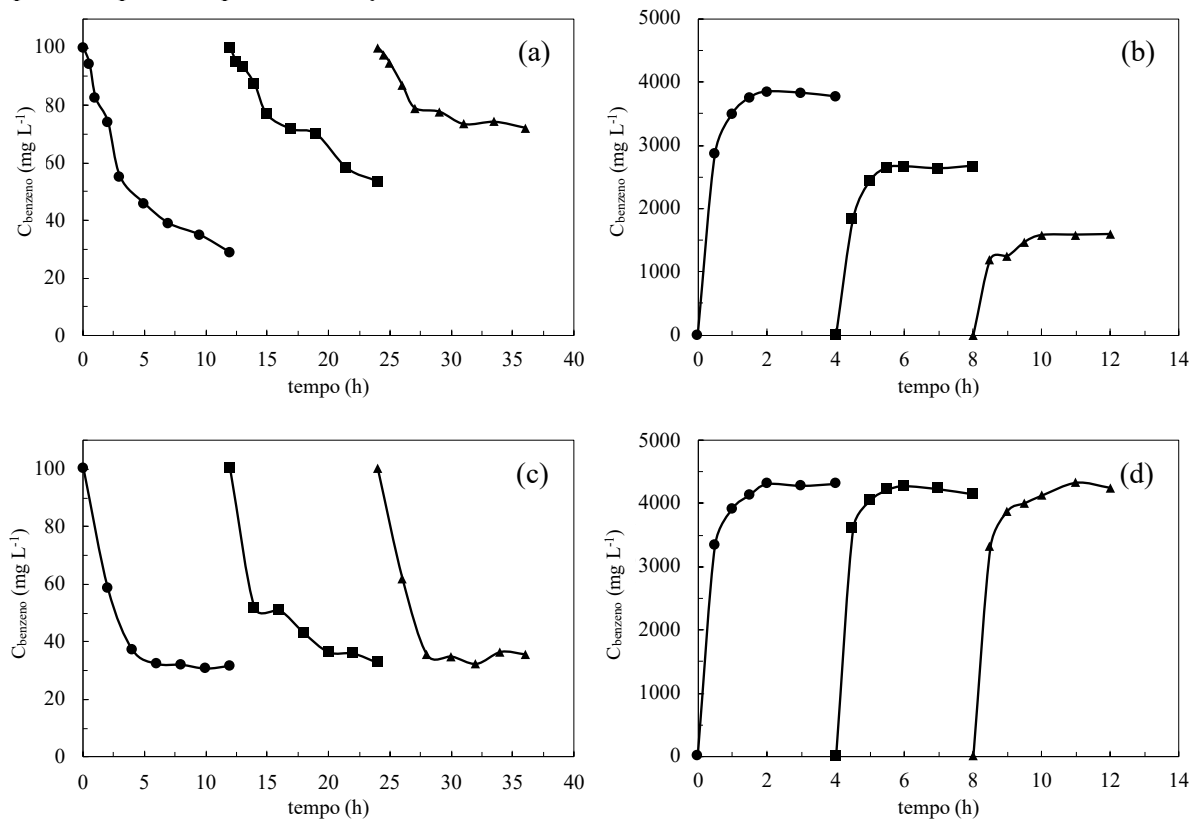
Figura 6.5 – Determinação do pH do ponto de carga zero pelo método de desvio de pH.

Fonte: Próprio autor.

6.1.2. Análise dos ciclos de adsorção/dessorção

Ciclos sucessivos de adsorção e dessorção foram realizados usando a configuração experimental para o processo combinado para analisar a capacidade de recuperação do CAG na adsorção de benzeno e os resultados obtidos estão representados na Figura 6.6. Foram testadas duas condições: na primeira delas, o CAG era reutilizado logo após a finalização da etapa de dessorção do ciclo anterior sem nenhum tratamento adicional; a segunda condição consistiu em secar o CAG em uma estufa a 80 °C por 12 h após as etapas de dessorção e, após chegar à temperatura ambiente, iniciar o ciclo seguinte. Foi possível observar que o CAG pode ser completamente recuperado quando a etapa de secagem é realizada após cada ciclo de adsorção/dessorção. Por outro lado, sem a etapa de aquecimento, a capacidade de adsorção do CAG diminuiu cerca de 35% entre o primeiro e o segundo ciclos e 60% entre o primeiro e o terceiro ciclo. Isso pode ser explicado em função do efeito negativo da umidade que ainda permaneceu no carbono após a etapa de dessorção e que pode reduzir os sítios ativos de adsorção do benzeno. De fato, foi comprovado que as moléculas de água competem pelos sítios nos poros com o contaminante [21]. Enquanto isso, com a adição de uma etapa de aquecimento, a capacidade de adsorção do CAG para o benzeno permanece inalterada.

Figure 6.6. – Adsorção (a e c) de 50 L de solução contendo 100 mg L⁻¹ de benzeno em CAG e dessorção (b e d) com 1 L de metanol em ciclos: (-●-) ciclo 1; (-■-) ciclo 2 e; (-▲-) ciclo 3. Em (c) e (d), CAG foi aquecido após a etapa de dessorção.

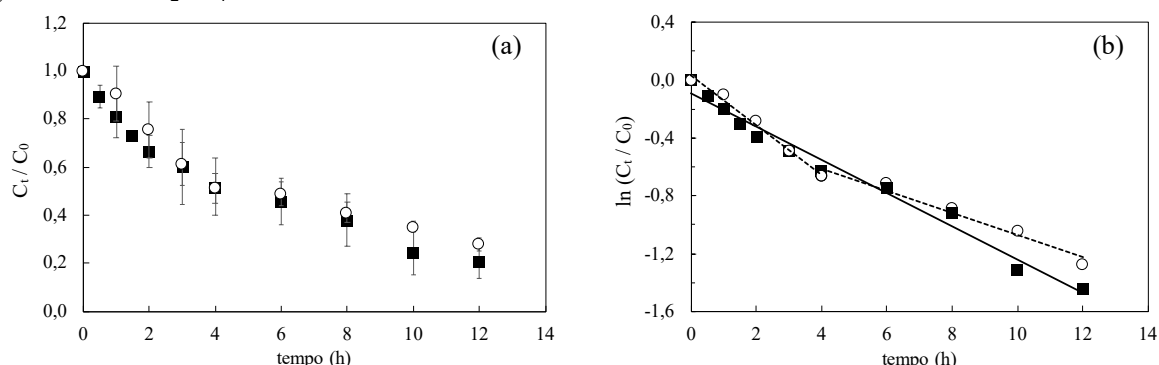


Fonte: Próprio autor.

6.1.3. Remoção eletroquímica

Para comparar a eficiência do sistema de tratamento foram realizadas eletrólises com benzeno em meio aquoso e em meio metanólico. O primeiro consistiu de 50 L de uma solução aquosa contendo 100 mg L⁻¹ de benzeno e o outro era uma solução de 1 L de metanol com 3.500 mg L⁻¹ do contaminante. As duas eletrólises foram realizadas a uma vazão de 1 L min⁻¹ e 0,050 mol L⁻¹ de H₂SO₄ foram utilizados como eletrólito-suporte. Como pode ser verificado na Figura 6.7, a concentração de benzeno decai com quase a mesma velocidade em ambos os experimentos. No entanto, a remoção de benzeno da solução aquosa apresenta dois comportamentos cinéticos, no qual em um primeiro momento apresenta um decaimento mais rápido na concentração do contaminante com uma constante cinética de 4,8 x 10⁻⁵ s⁻¹ (R² = 0,9877) e o segundo foi mais lento com uma constante cinética de 2,2 x 10⁻⁵ s⁻¹ (R² = 0,9920).

Figura 6.7 – (a) Decaimento da concentração de benzeno e (b) análise cinética durante a eletrólise de (○) 50 L de uma solução aquosa contendo 100 mg L^{-1} de benzeno e de (■) 1 L de solução metanólica contendo 3.500 mg L^{-1} de benzeno. Densidade de corrente: 50 mA cm^{-2} . Eletrólito-suporte: $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.



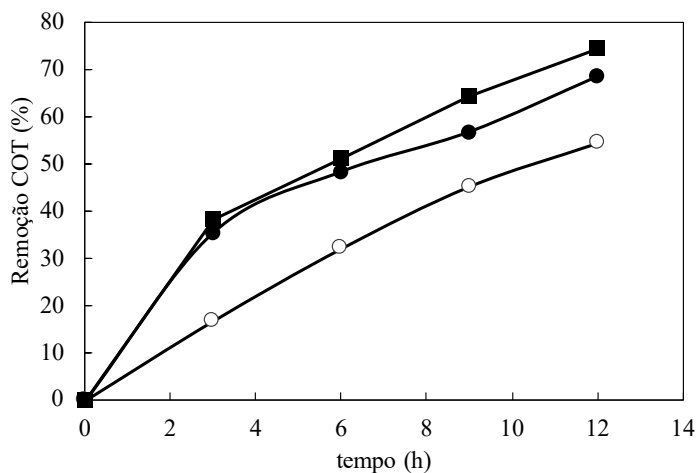
Fonte: Próprio autor.

Enquanto isso, a remoção do benzeno da solução metanólica foi ligeiramente mais rápida do que em meio aquoso, considerando-se a mudança em seu comportamento. Nesse caso, a constante cinética foi $3,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,9828$) durante todo o experimento. Considerando-se os mesmos dois comportamentos da água para comparação, a primeira constante cinética foi $4,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,9803$) e a segunda foi $3,4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0,9641$). Esses resultados se refletem nas diferentes porcentagens de remoção de benzeno para cada caso: 70% de soluções aquosas e 80% de meio metanol.

A tensão da célula de operação para a oxidação eletroquímica realizada em água foi de 6,7 V e em metanol foi de 14,3 V. Com base nesses dados, o consumo de energia estimado por kg de benzeno removido foi de 15,7 e 42,2 kWh kg^{-1} , respectivamente. Vários trabalhos têm sido focados na remoção eletroquímica de benzeno e seus derivados, como tolueno, xileno e etilbenzeno [22–28]. A eficiência do processo depende principalmente do material do ânodo e da densidade de corrente e o Si/DDB se destaca por sua maior capacidade de oxidação. Tawabini et al. [28] descobriram que o consumo de energia das células eletrolíticas em batelada é muito maior do que o das células de fluxo eletrolíticas. Neste trabalho, o consumo de energia em metanol foi muito maior do que em água, o que mostra que o meio também tem grande influência na eficiência energética.

É muito importante que o tratamento eletroquímico de um composto atinja altos níveis de mineralização. Como pode ser visto na Figura 6.8, a remoção de COT aumenta durante o processo realizado tanto em água quanto em metanol. A partir de soluções aquosas, quase 60% do COT inicial foi removido, enquanto nas metanólicas quase 80%, considerando os valores

Figura 6.8 – Valores calculados de remoção de COT durante a oxidação eletroquímica de benzeno em soluções aquosas (●) e metanólicas (■) e valores medidos de COT em água (○). Densidade de corrente: 50 mA cm⁻². Eletrólito-suporte: 0,050 mol L⁻¹ H₂SO₄.

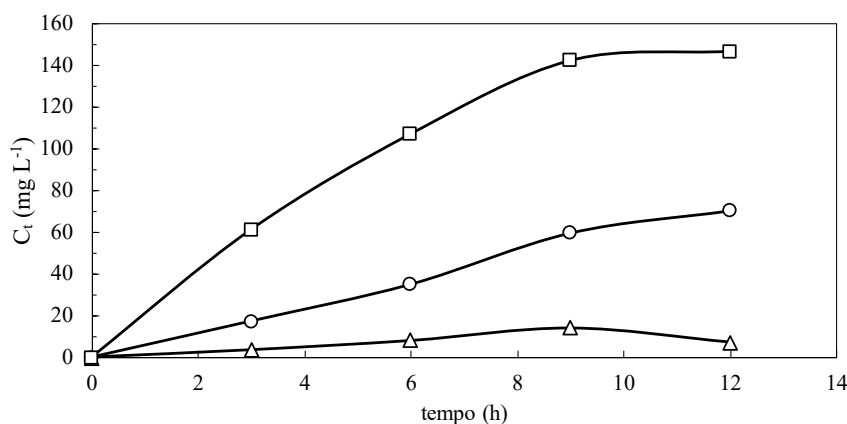


Fonte: Próprio autor.

calculados com base nos subprodutos detectados e quantificados. A análise dos subprodutos gerados durante a oxidação eletroquímica do benzeno em metanol usando Si/DDB foi discutida no Capítulo 5 e os mesmos compostos foram identificados nesse caso. Neste ponto, é muito importante se considerar que alguns dos subprodutos nos meios metanólicos são substâncias de valor agregado: anisol e dimetil-maleato. O anisol é considerado um solvente verde [29] e é de interesse comercial para a indústria de perfumaria, enquanto o dimetil-maleato é utilizado como aditivo na fabricação de muitos produtos [30]. Anisol pode ser formado pelo ataque nucleofílico do radical gerado pela eletrólise do metanol, ou seja, radical metóxi ($\cdot\text{OCH}_3$), conforme as Equações 6.1 e 6.2. A formação de dimetil-maleato e ácido oxálico indica que a reação não parou na formação de anisol e parte dele pôde ser mineralizada. Por outro lado, é importante se salientar que a mineralização do benzeno também pode acontecer em meio metanólico, ocasionando a formação do ácido oxálico. A concentração desses compostos está representada na Figura 6.9. Como pode ser observado, o composto principal foi o anisol, com concentração máxima próxima de 160 mg L⁻¹.



Figura 6.9 – Principais subprodutos detectados e quantificados durante a eletrólise do benzeno em soluções metanólicas: (□) anisol, (○) dimetil maleato e (Δ) ácido oxálico. Densidade de corrente: 50 mA cm⁻². Eletrólito-suporte: 0,050 mol L⁻¹ H₂SO₄.

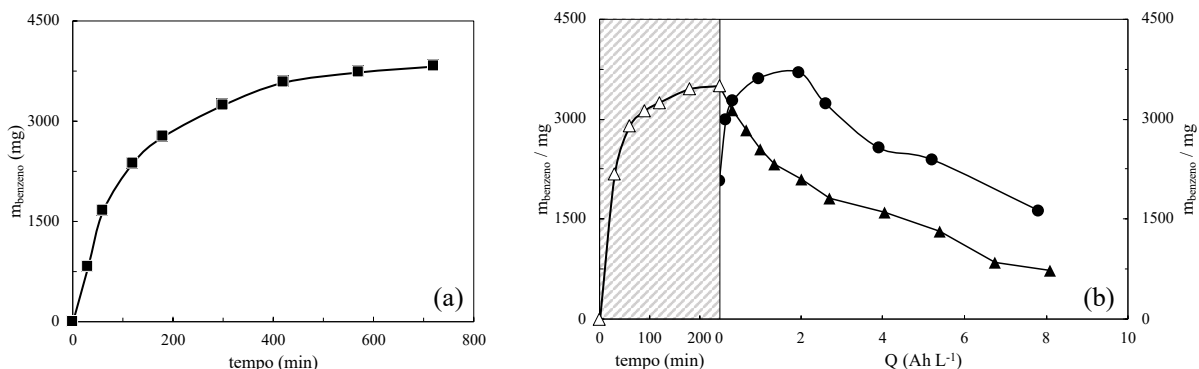


Fonte: Próprio autor.

A separação desses subprodutos pode ser realizada por destilação, conforme sugerido por Vani et al. [31], que demonstraram uma recuperação do anisol em torno de 70% com alta pureza (~98%). Os autores também propuseram o uso de extração com solvente para isolar o anisol e foi observada uma recuperação de 99,80%. No entanto, como se tem uma baixa concentração de anisol, é importante se considerar o custo de sua recuperação, que seria muito alto. Portanto, mais esforços devem ser feitos para aumentar a produção de anisol durante o processo de oxidação eletroquímica do benzeno e evitar sua degradação ou evolução para outros subprodutos.

Os resultados obtidos para o processo combinado são apresentados na Figura 6.10. A primeira etapa (Figura 6.10.a) corresponde à adsorção do benzeno a partir de uma solução aquosa com volume de 50 L e concentração de 100 mg L⁻¹ do contaminante. Como pode ser visto, foi adsorvido cerca de 3.500 mg de benzeno, o que corresponde a 70% da quantidade total de benzeno na solução aquosa. É importante lembrar que a quantidade de benzeno adsorvida dependerá da quantidade de CAG utilizada e do equilíbrio termodinâmico estabelecido entre a concentração de benzeno na solução e a massa adsorvida no CAG. Neste caso, foram utilizados 15,9 g de CAG. Na Figura 6.10.b estão representados os resultados obtidos para a etapa de dessorção e tratamento eletroquímico em dois casos: no Experimento I, primeiro foi realizada a dessorção do benzeno com metanol e depois a eletrólise da solução concentrada; no Experimento II, a corrente elétrica foi aplicada após 15 minutos do início do

Figura 6.10 – Alterações na quantidade de benzeno durante (a) etapa de adsorção (massa de benzeno adsorvida em CAG), e (b) etapa de dessorção (massa de benzeno dessorvida, Δ) e tratamento eletroquímico. (\bullet) Experimento I e (\blacktriangle) Experimento II. Densidade de corrente: 50 mA cm^{-2} . Eletrólito-suporte: $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.



Fonte: Próprio autor.

processo de dessorção. Como pode ser observado, foi inútil aplicar corrente nas primeiras horas do Experimento II, uma vez que o processo predominante foi o de dessorção. Após a dessorção de toda a quantidade de benzeno, ambos os experimentos mostraram a mesma tendência de decaimento da concentração. No entanto, a remoção do contaminante ao final do tratamento eletroquímico foi de 76% e 56% no Experimento I e no Experimento II, respectivamente.

6.2. Considerações gerais

Neste capítulo foi avaliada a viabilidade da combinação de técnicas de adsorção em CAG e processos eletroquímicos para o tratamento de efluentes contaminados com benzeno. Inicialmente, foram determinadas as isotermas de adsorção do benzeno em CAG a partir de soluções aquosas e metanólicas. Foi possível confirmar a eficácia do metanol em dessorver o contaminante, uma vez que não houve adsorção de benzeno em CAG a partir de soluções com metanol como solvente. Além disso, foram realizados ciclos de adsorção e dessorção para verificar a capacidade do metanol recuperar o CAG, possibilitando sua aplicação mais vezes. O CAG pôde ser recuperado e reutilizado após o contaminante ser dessorvido por meio de uma etapa de aquecimento, no qual é realizada a secagem do material adsorvente. A adição desse processo não apresentou alteração na capacidade de adsorção após três etapas de adsorção/dessorção.

Após a dessorção com metanol, obtém-se uma solução com alta concentração do poluente. Essa solução pode ser tratada de forma eficiente por processos eletroquímicos, removendo a maior parte do poluente tanto por mineralização quanto por conversão em outros subprodutos. O desempenho do tratamento eletroquímico para remoção de benzeno da solução metanólica não foi tão diferente da água considerando-se o comportamento cinético, mas o consumo de energia foi maior. Além disso, a formação de produtos de alto valor agregado pode ser uma alternativa promissora à mineralização se solventes não aquosos forem utilizados na eletrólise.

6.3. Bibliografia

1. VIKRANT, K.; PARK, C. M.; KIM, K. H.; KUMAR, S.; JEON, E. C. Recent advancements in photocatalyst-based platforms for the destruction of gaseous benzene: performance evaluation of different modes of photocatalytic operations and against adsorption techniques. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: photochemistry reviews**, Amsterdam, v. 41, p. 100316, 2019.
2. KIM, J.; LEE, B. K. Enhanced photocatalytic decomposition of VOCs by visible-driven photocatalyst combined Cu-TiO₂ and activated carbon fiber. **Process Safety and Environmental Protection**, Amsterdam, v. 119, p. 164–171, 2018.
3. ZHU, L.; SHEN, D.; LUO, K. H. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 389, p. 122102, 2020.
4. TRELLU, C.; OTURAN, N.; KEITA, F. K.; FOURDRIN, C.; PECHAUD, Y.; OTURAN, M. A. Regeneration of activated carbon fiber by the electro-fenton process. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 52, n. 13, p. 7450–7457, 2018.
5. ACUÑA-BEDOYA, J.; COMAS-CABRALES, J. A.; ALVAREZ-PUGLIESE, C. E.; MARRIAGA-CABRALES, N. Evaluation of electrolytic reactor configuration for the regeneration of granular activated carbon saturated with methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxford, v. 8, n. 5, 2020.
6. DE MELLO, R.; SANTOS, L. H. E.; PUPO, M. M. S.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; MOTHEO, A. J. Alachlor removal performance of Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anodes prepared from ionic liquid solution. **Journal of Solid State Electrochemistry**, New York, v. 22, n. 5, p. 1571–1580, 2018.
7. CAI, J.; ZHOU, M.; LIU, Y.; SAVALL, A.; GROENEN SERRANO, K. Indirect electrochemical oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using electrochemically-generated persulfate. **Chemosphere**, Oxford, v. 204, p. 163–169, 2018.

8. CANO, A.; CAÑIZARES, P.; BARRERA-DÍAZ, C.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Use of conductive-diamond electrochemical-oxidation for the disinfection of several actual treated wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 211–212, p. 463–469, 2012.
9. SUN, Z.; LI, S.; DING, H.; ZHU, Y.; WANG, X.; LIU, H.; ZHANG, Q.; ZHAO, C. Electrochemical/Fe³⁺/peroxymonosulfate system for the degradation of Acid Orange 7 adsorbed on activated carbon fiber cathode. **Chemosphere**, Oxford, v. 241, 2020.
10. LIMA, V. B.; GOULART, L. A.; ROCHA, R. S.; STETER, J. R.; LANZA, M. R. V. Degradation of antibiotic ciprofloxacin by different AOP systems using electrochemically generated hydrogen peroxide. **Chemosphere**, Oxford, v. 247, p. 125807, 2020.
11. BRILLAS, E. Recent development of electrochemical advanced oxidation of herbicides. a review on its application to wastewater treatment and soil remediation. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 290, p. 125841, 2021.
12. BRILLAS, E. A critical review on ibuprofen removal from synthetic waters, natural waters, and real wastewaters by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, Oxford, v. 286, n. P3, p. 131849, 2022.
13. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. A critical review over the electrochemical disinfection of bacteria in synthetic and real wastewaters using a boron-doped diamond anode. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, Oxford, v. 25, n. 4, p. 100926, 2021.
14. BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: environmental**, Amsterdam, v. 166–167, p. 603–643, 2015.
15. GANIYU, S. O.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Nature, mechanisms and reactivity of electrogenerated reactive species at thin-film boron-doped diamond (BDD) electrodes during electrochemical wastewater treatment. **ChemElectroChem**, Weinheim, v. 6, n. 9, p. 2379–2392, 2019.
16. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRÉS, I.; SCIALDONE, O. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. **Chemical Reviews**, Washington, v. 115, n. 24, p. 13362–13407, 2015.
17. GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; CHONG, M. N. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. **Process Safety and Environmental Protection**, Amsterdam, v. 113, p. 48–67, 2018.

18. SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. a review. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014.
19. MUÑOZ-MORALES, M.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. A new strategy for the electrolytic removal of organics based on adsorption onto granular activated carbon. **Electrochemistry Communications**, New York, v. 90, p. 47–50, 2018.
20. WIBOWO, N.; SETYADHI, L.; WIBOWO, D.; SETIAWAN, J.; ISMADJI, S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 146, n. 1–2, p. 237–242, 2007.
21. LIU, H. B.; YANG, B.; XUE, N. D. Enhanced adsorption of benzene vapor on granular activated carbon under humid conditions due to shifts in hydrophobicity and total micropore volume. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 318, p. 425–432, 2016.
22. DA COSTA, P. R. F.; DA SILVA, D. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; GARCIA-SEGURA, S. Fuel station effluent treatment by electrochemical technology. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 763, p. 97–103, 2016.
23. DOS SANTOS, E. V.; SENA, S. F. M.; DA SILVA, D. R.; FERRO, S.; DE BATTISTI, A.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Scale-up of electrochemical oxidation system for treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 21, n. 14, p. 8466–8475, 2014.
24. GARGOURI, B.; GARGOURI, O. D.; GARGOURI, B.; TRABELSI, S. K.; ABDELHEDI, R.; BOUAZIZ, M. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using lead dioxide and boron-doped diamond electrodes. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 117, n. 1, p. 309–315, 2014.
25. DA SILVA, A. J. C.; DOS SANTOS, E. V.; DE OLIVEIRA MORAIS, C. C.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; CASTRO, S. S. L. Electrochemical treatment of fresh, brine and saline produced water generated by petrochemical industry using Ti/IrO₂–Ta₂O₅ and BDD in flow reactor. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 233, p. 47–55, 2013.
26. ROCHA, J. H. B.; GOMES, M. M. S.; FERNANDES, N. S.; DA SILVA, D. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 96, p. 80–87, 2012.

27. RAMALHO, A. M. Z.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; SILVA, D. R. da. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates. **Fuel**, Oxford, v. 89, n. 2, p. 531–534, 2010.
28. TAWABINI, B. S.; PLAKAS, K. v.; KARABELAS, A. J. A pilot study of BTEX removal from highly saline water by an advanced electrochemical process. **Journal of Water Process Engineering**, Amsterdam, v. 37, p. 101427, 2020.
29. PŘIBYLKA, A.; PASTOREK, M.; GREPL, M.; SCHÜTZNEROVÁ, E. P. The application of anisole in greener solid-phase peptide synthesis protocols – compatibility with green bases in Fmoc removal and new green binary mixture for coupling. **Tetrahedron**, Oxford, v. 99, p. 132452, 2021.
30. INDURI, S.; SENGUPTA, S.; BASU, J. K. A kinetic approach to the esterification of maleic anhydride with methanol on H-Y zeolite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, New York, v. 16, n. 3, p. 467–473, 2010.
31. VANI, B.; PABBA, M.; KALYANI, S.; SRIDHAR, S. Separation of anisole and valuable byproducts from liquid reaction mixtures by solvent extraction and multicomponent distillation. **Journal of Solution Chemistry**, New York, v. 50, n. 1, p. 160–177, 2021.

CAPÍTULO 7

TRATAMENTO ELETROQUÍMICO
COMBINADO À ADSORÇÃO DE
BENZENO A PARTIR DE CORRENTES
GASOSAS

O presente capítulo foi baseado no seguinte documento:

Rodrigo de Mello; Artur J. Motheo; Cristina Sáez; Manuel A. Rodrigo. *Treatment of benzene contaminated gas streams by combining adsorption and electrochemical oxidation processes*. *Electrochimica Acta* (2022), **434**, 141336.

Nos últimos anos, a pandemia de COVID-19 destacou a importância de tratar e limpar o ar para evitar a contaminação e a propagação de doenças em ambientes fechados. De acordo com o *Global Burden of Disease Study 2015* [1], a poluição do ar está se tornando um sério risco de mortalidade prematura. A poluição do ar pode ser causada tanto por influências naturais, como a emissão de poluentes provenientes de incêndios florestais e explosões vulcânicas, quanto por atividades antropogênicas, principalmente pela queima de combustíveis fósseis. A emissão descontrolada de COVs é motivo de grande preocupação porque essas espécies estão associadas a precursores de *smog* fotoquímico e têm efeitos nocivos ao homem e ao meio ambiente [2,3].

Atualmente, diversos métodos de tratamento têm sido desenvolvidos para a eliminação de COVs, os quais podem ser categorizados como tecnologias de recuperação ou de destruição [4]. Se o método de remediação decompõe os COVs em substâncias não tóxicas ou menos tóxicas, como CO₂ e H₂O, ele é classificado como uma tecnologia de destruição. Como exemplo deste tipo de tecnologia, podem-se citar a oxidação térmica ou catalítica [5–8], decomposição fotocatalítica [9,10], biofiltração [11–16] e remoção de poluentes assistida por plasma [17–19]. Por outro lado, as técnicas de recuperação incluem processos físicos como absorção [20–22], adsorção [23–30], separação por membrana [31–34] e condensação [35]. Dentre esses processos, a adsorção é uma das tecnologias mais utilizadas, pois oferece algumas vantagens como custo-benefício, baixo consumo de energia e operações flexíveis [4]. Vários materiais porosos foram desenvolvidos para serem usados como adsorventes, dos quais o mais utilizado é o CA [4].

Nas últimas décadas, muitos esforços têm sido feitos para desenvolver alternativas para o tratamento da água, conforme já discutido nos capítulos anteriores. O tratamento por oxidação biológica é frequentemente utilizado em estações de tratamento de esgoto devido ao seu baixo custo. No entanto, não é tão eficaz quando poluentes tóxicos e biorrefratários estão presentes [36,37]. Os tratamentos eletroquímicos surgiram como uma boa alternativa e foram aplicados com sucesso no tratamento de poluentes de diferentes classes químicas, como agroquímicos, corantes, produtos farmacêuticos e interferentes endócrinos [38–46].

No Capítulo 6, foi discutido o tratamento de soluções aquosas contaminadas por benzeno via combinação das técnicas de adsorção e tratamento eletroquímico. É importante considerar-se que, no caso dos COVs, há uma grande preocupação quanto à contaminação do

ar, pois uma vez emitidos, é difícil controlar sua dispersão, bem como sua captação para tratamento.

O presente capítulo visa a apresentar e discutir o tratamento de uma corrente de ar poluída por benzeno com uma tecnologia de três etapas combinando adsorção para remover os poluentes, dessorção com metanol para regenerar o adsorvente e tratamento eletroquímico para recuperação do metanol. Além disso, foram discutidas as questões de sustentabilidade da tecnologia pela possibilidade de reutilização de GAC e do metanol usado para regenerá-lo.

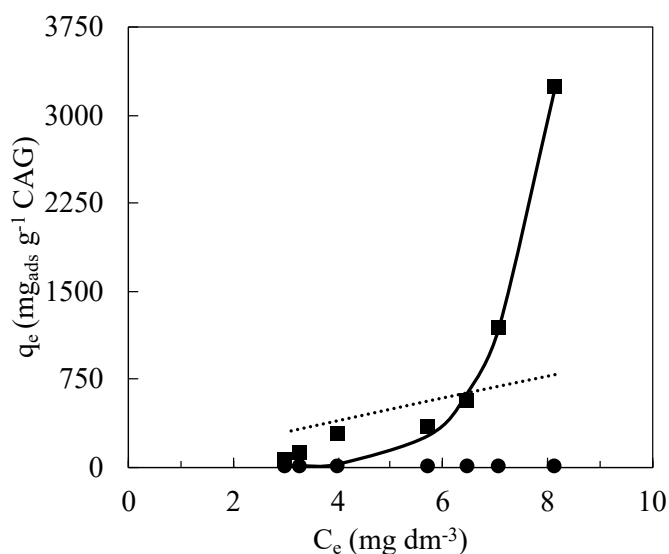
7.1. Resultados e discussão

7.1.1. Testes de adsorção

Assim como no tratamento de soluções aquosas, as isotermas de adsorção podem ajudar a compreender o mecanismo de adsorção dos contaminantes em fase gasosa. Por esse motivo, inicialmente foram realizados testes de adsorção do benzeno em fase gasosa sobre a superfície do CAG, com o intuito de gerar suas respectivas isotermas de adsorção, representadas na Figura 7.1. O perfil da isoterma de adsorção para o poluente na fase gasosa é muito semelhante à obtida na água. Em meio metanólico, conforme apresentado no capítulo anterior, não há adsorção de benzeno na superfície do CAG. Isso é muito importante e indica que o metanol é um solvente muito bom para dessorver o benzeno do CAG. De fato, o metanol é completamente miscível com benzeno, então um volume menor pode ser usado durante a dessorção.

Os parâmetros calculados usando os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich estão representados na Tabela 7.1. Como pode ser observado tanto na Figura 7.1 como na Tabela 7.1, os dados de equilíbrio termodinâmico para a adsorção de benzeno no CAG ajustam-se melhor ao modelo de Freundlich do que ao modelo de Langmuir. Assim como para a adsorção do benzeno a partir de soluções aquosas, esses resultados sugerem que a adsorção não ocorre como uma monocamada, podendo ser explicada em termos das interações entre os elétrons π e interações intermoleculares de van der Waals [47].

Figura 7.1 – Isotermas de adsorção de benzeno em fase gasosa (quadrado) e em metanol (círculo) em CAG obtido a 25 °C. Dados ajustados pelos modelos de Langmuir (linha tracejada) e Freundlich (linha contínua).



Fonte: Próprio autor.

Tabela 7.1 – Parâmetros determinados para os modelos de Langmuir e Freundlich para a adsorção de benzeno (fase gasosa) em CAG. T = 25 °C.

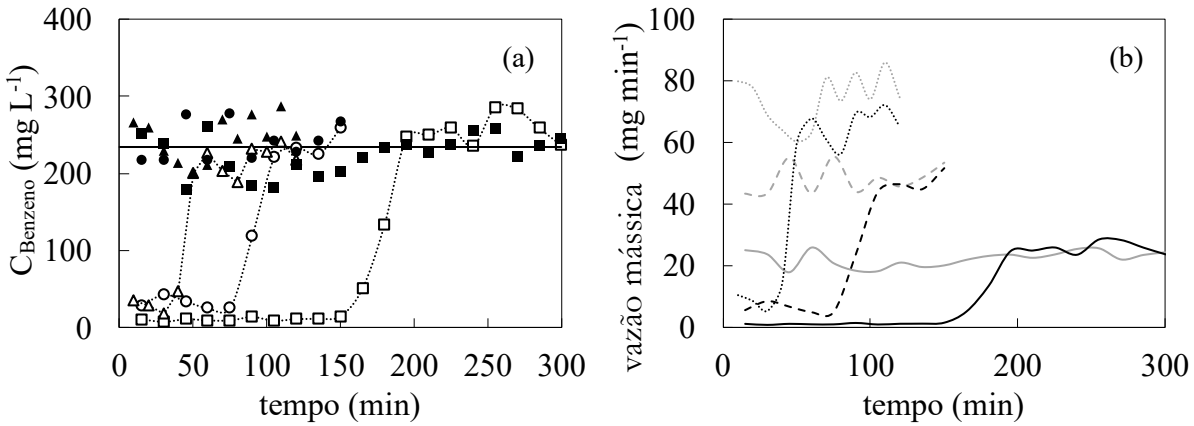
Modelo de isoterma	Parâmetros	Valor
Langmuir	$q_{max} (mg_{Ads} g^{-1} CAG)$	1.683.109,33
	$K_L (L mg^{-1})$	0,0001099
	R^2	0,3933
Freundlich	$K_F ((mg_{Ads} g^{-1} GAC)(L mg^{-1})^{1/n})$	0,001142
	n	0,1413
	R^2	0,9875

Fonte: Próprio autor.

7.1.2. Avaliação do balanço de massa

O balanço de massa foi avaliado durante as etapas de adsorção e dessorção para se verificar a confiabilidade do sistema. Para isso, três diferentes vazões de gás foram testadas (6,0, 12,0 e 18,0 L h⁻¹) e as concentrações de benzeno foram medidas antes e depois da coluna

Figura 7.2 – Evolução do benzeno em função do tempo na corrente gasosa na entrada e na saída da coluna de adsorção. (a) Concentração do benzeno na vazão de (■, □) 6,0 L h⁻¹; (●, ○) 12,0 L h⁻¹; (▲, △) 18,0 L h⁻¹; (b) vazão mássica (linha contínua) 6,0 L h⁻¹; (linha tracejada) 12,0 L h⁻¹; (linha pontilhada) 18,0 L h⁻¹; (símbolos preenchidos e linha cinza) vazão de gás na entrada; (símbolos vazios e linha preta) vazão de gás na saída.



Fonte: Próprio autor.

de adsorção, conforme representado na Figura 7.2. A concentração média de entrada é de $234,27 \pm 27,29 \text{ mg L}^{-1}$ e não é significativamente afetada pelo aumento da vazão de gás. Em contrapartida, uma grande variação foi observada devido à turbulência gerada pelo borbulhamento, principalmente em vazões mais altas. Como esperado, o tempo de saturação do adsorvente diminui com o aumento das vazões porque mais massa do contaminante é transportada em vazões mais altas, como pode ser visto na Figura 7.2.b, que mostra que a massa de benzeno transportada para o sistema aumenta com o aumento da vazão de gás. Esses resultados são consistentes com os valores teóricos de benzeno no sistema, que podem ser derivados das equações 7.1 e 7.2 e estão apresentados na Tabela 7.2, onde m_{total} é a massa total de benzeno no gás na entrada ($m_{total_{in}}$) ou na saída ($m_{total_{out}}$) da coluna de adsorção, q é a vazão em L h^{-1} , c é a concentração de benzeno, t é o tempo e m_{ADS} é a massa de benzeno adsorvida no CAG.

$$m_{total} = \int_0^t q \cdot c \cdot dt = \sum_{t=0}^t q_t \cdot c_t \cdot \Delta t \quad (7.1)$$

$$m_{ADS} = m_{total_{in}} - m_{total_{out}} \quad (7.2)$$

TRATAMENTO ELETROQUÍMICO COMBINADO À ADSORÇÃO DE
BENZENO A PARTIR DE CORRENTES GASOSAS

Tabela 7.2 – Valores teóricos e experimentais para o benzeno no sistema

Vazão do gás (L h ⁻¹)	$m_{total_{in}}$ (mg)	$m_{total_{out}}$ (mg)	$m_{ADS_{Theor.}}$ (mg)	$m_{ADS_{Exp.}}$ (mg)	$\frac{m_{ADS_{Exp.}}}{m_{ADS_{Theor.}}}$
6,0	6.720,90	3.528,71	3.192,18	2.615,48	0,82
12,0	7.215,29	3.644,81	3.570,49	2.549,47	0,71
18,0	8.861,35	5.590,89	3.270,46	2.544,56	0,78

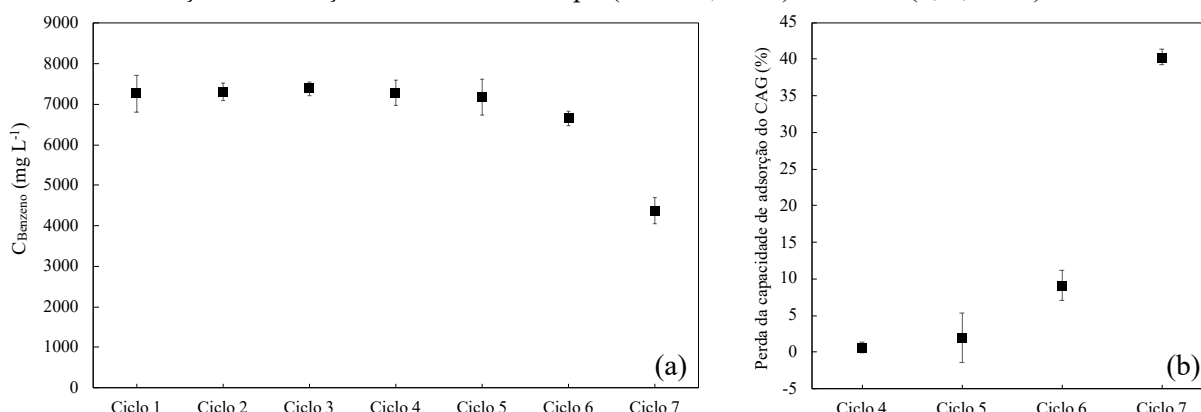
Fonte: Próprio autor.

Como pode ser observado na Tabela 7.2, os desvios dos valores experimentais em relação aos valores teóricos são maiores em vazões de gás mais altas. É importante notar que a massa de benzeno adsorvida foi quase a mesma, independentemente da vazão de gás, e os valores de q_e para cada vazão foram 171,12, 169,12 e 168,51 mg_{ads} g⁻¹ CAG para 6,0, 12,0 e 18,0 L h⁻¹, respectivamente. Esses resultados indicam que a técnica é muito confiável e que a perda de benzeno (não adsorvido) é baixa. Considerando-se esses resultados, optou-se por realizar as demais análises que serão apresentadas a seguir na vazão menor, devido a maior proximidade entre os valores teórico e experimental e por apresentar menor turbulência por conta das borbulhas.

7.1.3. Ensaios de recuperação do carvão ativado granular

A preocupação no desenvolvimento de sistemas sustentáveis tem se tornado cada vez mais frequente em diferentes áreas de estudo. Considerando-se a possibilidade de desenvolver um sistema de tratamento mais sustentável, nesse caso, é muito importante que o adsorvente possa ser reutilizado após cada tratamento sequencial, reduzindo-se o descarte de resíduos. Para esta proposta, foram realizados sete ciclos de adsorção/dessorção. Nos primeiros três ciclos, metanol novo foi usado para a etapa de dessorção. A solução obtida após o terceiro ciclo foi, então, eletroquimicamente tratada e reutilizada na etapa de dessorção do ciclo seguinte e assim por diante. Dessa forma, avaliou-se a possibilidade de reaproveitamento tanto do adsorvente quanto do solvente, tentando tornar o método ainda mais sustentável. Os resultados estão representados na Figura 7.3 e, como pode ser observado, a capacidade de adsorção do CAG não

Figura 7.3 – Concentração de benzeno (a) e perda na capacidade de adsorção de CAG (b) durante os ciclos de adsorção e dessorção com metanol limpo (ciclos 1, 2 e 3) e tratado (4, 5, 6 e 7).

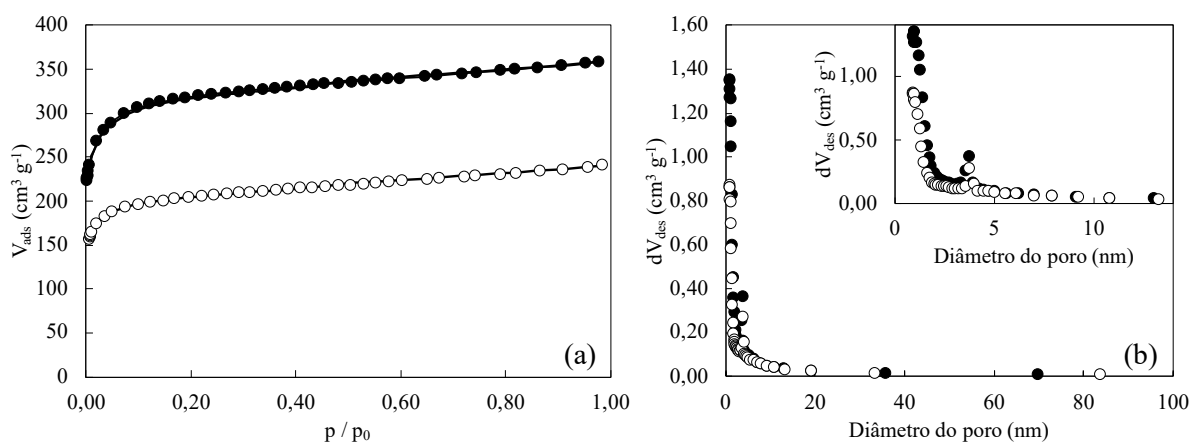


Fonte: Próprio autor.

se altera quando o metanol novo é usado, resultando em uma solução final com uma concentração de benzeno de cerca de 7.000 mg L^{-1} , que corresponde a $\sim 3.500 \text{ mg}$ de benzeno adsorvido em CAG, corroborando com a capacidade de adsorção encontrada para a adsorção a partir de soluções aquosas apresentado no Capítulo 6, uma vez que a mesma quantidade de CAG foi utilizada, ou seja, $\sim 15 \text{ g}$. Em relação à recuperação do material adsorvente realizada com metanol tratado, não foram observadas grandes alterações na capacidade de adsorção do CAG no quarto e quinto ciclos (apenas $0,64 \pm 0,68\%$ e $1,97 \pm 3,40\%$ de perda, respectivamente). Por outro lado, no sexto e sétimo ciclos, a perda da capacidade de adsorção do CAG aumentou para $9,14 \pm 2,04\%$ e $40,30 \pm 1,08\%$, respectivamente.

Para uma melhor compreensão dos fatores que podem ter levado a essa redução na capacidade de adsorção do CAG, foram realizados ensaios de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e determinação do tamanho de distribuição de poros do CAG virgem e após o sétimo ciclo, identificado aqui como CAG usado. A análise das isotermas obtidas, representadas na Figura 7.4, foram classificadas como tipo Ib para ambos os CAG. Esse tipo de isoterma é característica de materiais microporosos com superfícies externas relativamente pequenas e incluem microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos ($< 2,5 \text{ nm}$) de acordo com a IUPAC [48]. De fato, a distribuição do diâmetro dos poros para ambos é muito semelhante. Por outro lado, o volume de nitrogênio adsorvido é menor para o CAG usado. Esses resultados indicam que durante a regeneração do CAG com metanol regenerado eletroquimicamente, uma parte significativa dos microporos é inativada, provavelmente devido à adsorção irreversível de moléculas intermediárias não degradadas sobre eles, com a consequente diminuição da

Figura 7.4 – (a) Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e (b) distribuições de tamanho de poro correspondentes de (●) CAG novo e (○) usado. Linha em (a): dessorção.



Fonte: Próprio autor.

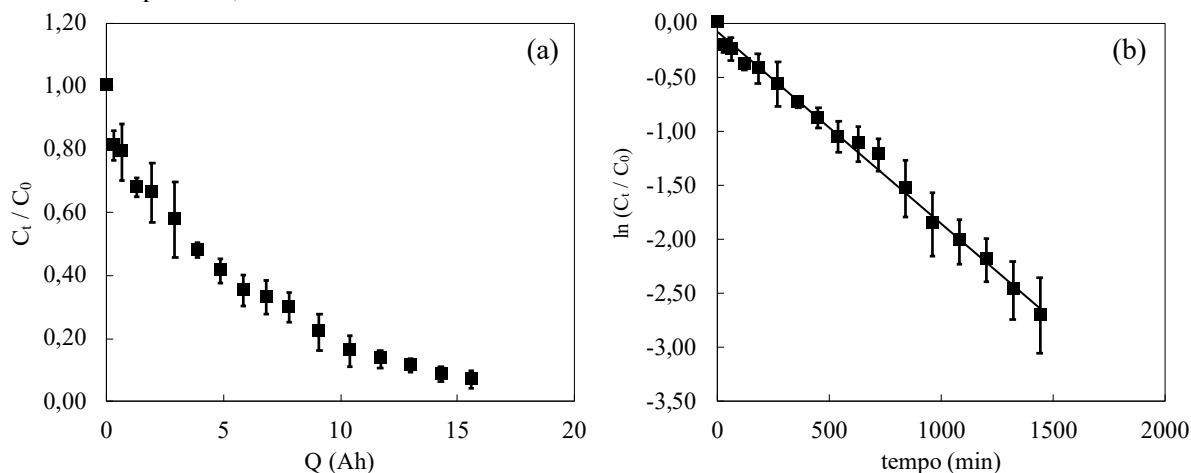
área superficial disponível para a retenção dos poluentes orgânicos alvo. De fato, a área específica de superfície calculada (S_{BET}) diminui de 1.035,11 para 690,42 $m^2 g^{-1}$ para CAG novo e usado, respectivamente. É importante salientar que, de acordo com as informações fornecidas pelos fabricantes, a área específica de superfície nominal é de 1.050 $m^2 g^{-1}$, que está de acordo com os resultados obtidos.

7.1.4. Tratamento das soluções metanólicas obtidas após a dessorção

Conforme descrito anteriormente, a etapa de dessorção nos ciclos 4, 5, 6 e 7 foi realizada com o metanol tratado eletroquimicamente do ciclo anterior. Na Figura 7.5 está representada a diminuição da concentração normalizada de benzeno durante a eletrólise e o comportamento cinético. Como não houve mudanças significativas no comportamento de remoção de benzeno durante o processo, os resultados representam a eletrólise das soluções obtidas após a dessorção dos ciclos 3, 4 e 5, que apresentaram concentrações iniciais de benzeno semelhantes, uma vez que a capacidade de adsorção do CAG não foi muito alterada. Como pode ser observado, o comportamento cinético segue uma reação de pseudo-primeira ordem e a constante cinética é $(1,8 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9943$). Em cada eletrólise, 98% do benzeno foi removido após aplicação de cargas elétricas de 15 Ah ao volume tratado (500 mL).

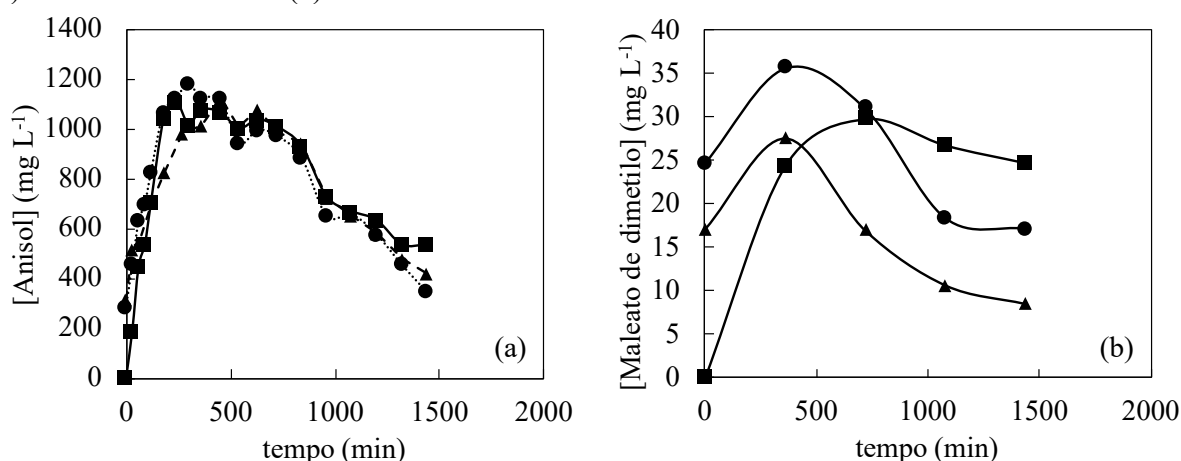
Em relação à formação das substâncias de valor agregado, uma maior concentração de anisol e maleato de dimetila foi alcançada e estes resultados estão representados na Figura 7.6.a

Figura 7.5 – Decaimento da concentração de benzeno (a) e análise cinética durante o tratamento eletroquímico das soluções obtidas após os ciclos 3, 4 e 5. Densidade de corrente: 50 mA cm^{-2} . Eletrólito-suporte: $0,050 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Ânodo: Si/DDB.



Fonte: Próprio autor.

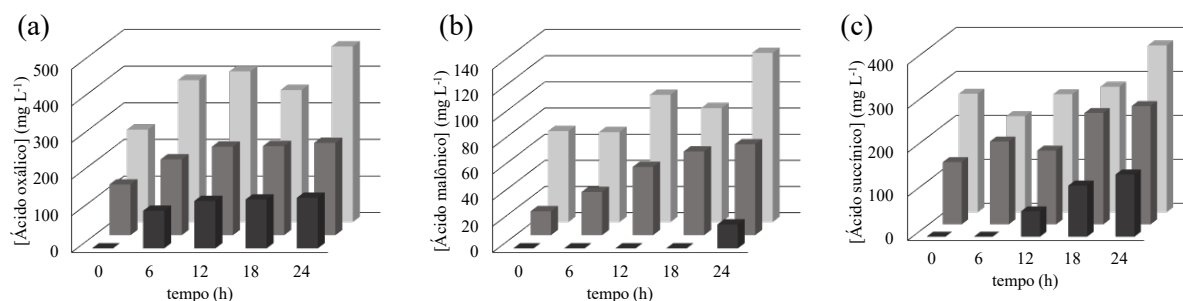
Figura 7.6 – Concentração de substâncias de valor agregado produzidas durante o tratamento eletroquímico de benzeno em meio metanólico após dessorção nos ciclos 3 (■), 4 (●) e 5 (▲). Anisol (a) e maleato de dimetilo (b).



Fonte: Próprio autor.

e 7.6.b, respectivamente. A concentração de anisol atinge o máximo de 1.200 mg L^{-1} nos primeiros 300 minutos de oxidação eletroquímica e depois começa a diminuir, indicando conversão para outros subprodutos. O anisol é obtido pela adição no anel benzênico de um radical metoxila gerado no processo eletroquímico em meio metanólico [49]. A formação de maleato de dimetila e outros subprodutos, principalmente ácidos carboxílicos, indica mineralização do benzeno, bem como a possível mineralização do anisol. É importante notar que a concentração inicial de maleato de dimetila no tratamento eletroquímico do quarto e

Figura 7.7 – Ácidos carboxílicos detectados durante a eletrólise das soluções obtidas após a dessorção no ciclo 3 (barras pretas), 4 (cinza escuro) e 5 (cinza claro). (a) ácido oxálico; (b) ácido malônico; (c) ácido succínico.



Fonte: Próprio autor.

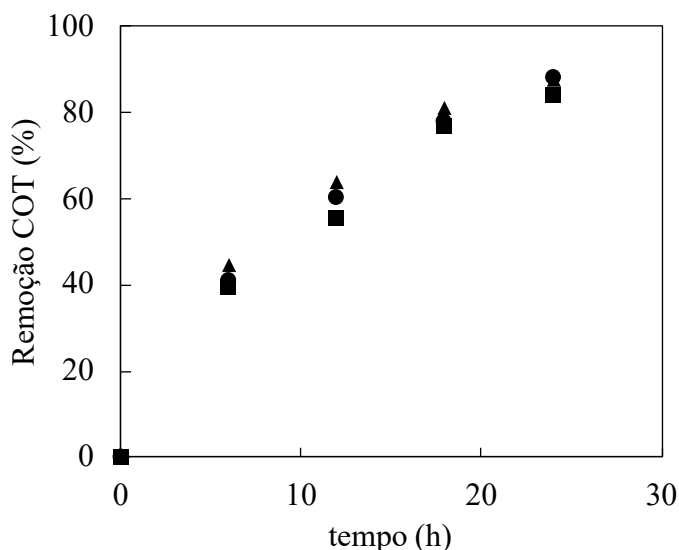
quinto ciclos é a mesma que a concentração final do tratamento do ciclo anterior. O mesmo vale para o anisol, embora alguma quantidade seja perdida devido à sua volatilidade. Embora o maleato de dimetila também tenha valor agregado, o anisol é comercialmente mais interessante para a indústria cosmética, pois pode ser utilizado na produção de fragrâncias. Portanto, mais esforços precisam ser feitos para aumentar sua geração.

A concentração de ácidos carboxílicos formados durante o tratamento eletroquímico é mostrada na Figura 7.7. O ácido oxálico é um composto muito comum encontrado no tratamento eletroquímico de contaminantes orgânicos por ser de difícil degradação. Foi a substância que apresentou maior concentração e, como pode ser visto na Figura 7.7.a, sua concentração aumenta a cada eletrólise. O ácido malônico e o ácido succínico também foram encontrados e apresentaram o mesmo comportamento do ácido oxálico, ou seja, sua concentração aumenta a cada eletrólise. O ácido maleico também foi detectado, mas em concentração muito baixa ($< 1,0 \text{ mg L}^{-1}$).

Em geral, os subprodutos detectados neste estudo são consistentes com os encontrados na literatura [50–52]. A diferença aqui é a geração de produtos de valor agregado, que ocorrem apenas durante o tratamento eletroquímico em meio metanólico. Na água, vários compostos aromáticos como fenol e quinonas são formados pelo ataque do radical hidroxila proveniente da água. Aqui, além da degradação do benzeno, o processo também é avaliado pela formação dessas espécies, podendo ser uma mudança de paradigma de tratamento eletroquímico.

Como as medições de mineralização não são possíveis devido à grande quantidade de metanol que pode interferir nos resultados, a remoção de COT foi calculada usando-se as

Figura 7.8 – Remoção teórica de COT durante o tratamento eletroquímico de soluções metanólicas obtidas após a dessorção dos ciclos 3 (■), 4 (●) e 5 (▲).



Fonte: Próprio autor.

concentrações dos intermediários detectados e quantificados e os resultados são mostrados na Figura 7.8. Como pode ser visto, mais de 80% da remoção de COT é alcançada ao final do tratamento. Árias et al. [6] mostraram que as remoções de COT calculadas e medidas de soluções de benzeno tratadas eletroquimicamente são muito próximas, indicando que outros intermediários não identificados são irrelevantes e não interferem nas medidas de COT.

7.2. Considerações gerais

Neste capítulo, o tratamento de correntes de ar contaminadas com benzeno foi estudado por um processo em três etapas. Foi possível verificar que quanto maior a vazão de entrada de ar poluído no sistema, mais rápida é a saturação do material adsorvente. Por outro lado, um aumento na vazão de gás aumenta a turbulência do sistema, causando uma maior variação na concentração de contaminante. Em relação ao balanço de massa, os valores experimentais da massa de benzeno adsorvido no CAG são consistentes com os valores teóricos, o que mostra a confiabilidade da técnica de adsorção e dessorção com metanol. Além disso, a capacidade de adsorção do CAG não é afetada quando é usado metanol puro. Em contraste, as soluções metanólicas tratadas podem ser usadas até três vezes sem grandes influências na capacidade de adsorção do CAG. A partir de então, uma diminuição de até 40% na capacidade de adsorção do CAG foi observada após 4 reutilizações. O tratamento eletroquímico de soluções metanólicas com alta concentração de benzeno segue uma cinética

de pseudo-primeira ordem, podendo gerar substâncias de valor agregado. Portanto, essa técnica permite tanto a destruição do benzeno quanto agrega valor ao tratamento eletroquímico.

7.3. Bibliografia

1. FOROUZANFAR, M. H.; AFSHIN, A.; ALEXANDER, L. T.; ANDERSON, H. R.; BHUTTA, Z. A.; BIRYUKOV, S.; BRAUER, M.; BURNETT, R.; CERCY, K.; CHARLSON, F. J.; COHEN, A. J.; DANDONA, L.; ESTEP, K.; FERRARI, A. J.; FROSTAD, J. J.; FULLMAN, N.; GETHING, P. W.; GODWIN, W. W.; GRISWOLD, M.; HAY, S. I.; KINFU, Y.; KYU, H. H.; LARSON, H. J.; LIANG, X.; LIM, S. S.; LIU, P. Y.; LOPEZ, A. D.; LOZANO, R.; MARCZAK, L.; MENSAH, G. A.; MOKDAD, A. H.; MORADI-LAKEH, M.; NAGHAVI, M.; NEAL, B.; REITSMA, M. B.; ROTH, G. A.; SALOMON, J. A.; SUR, P. J.; VOS, T.; WAGNER, J. A.; WANG, H.; ZHAO, Y.; ZHOU, M.; AASVANG, G. M.; ABAJOBIR, A. A.; ABATE, K. H.; ABBAFATI, C.; ABBAS, K. M.; ABD-ALLAH, F.; ABDULLE, A. M.; ABERA, S. F.; ABRAHAM, B.; ABU-RADDAD, L. J.; ABYU, G. Y.; ADEBIYI, A. O.; ADEDEJI, I. A.; ADEMI, Z.; ADOU, A. K.; ADSUAR, J. C.; AGARDH, E. E.; AGARWAL, A.; AGRAWAL, A.; KIADALIRI, A. A.; AJALA, O. N.; AKINYEMIJU, T. F.; AL-ALY, Z.; ALAM, K.; ALAM, N. K. M.; ALDHAHRI, S. F.; ALDRIDGE, R. W.; ALEMU, Z. A.; ALI, R.; ALKERWI, A.; ALLA, F.; ALLEBECK, P.; ALSHARIF, U.; ALTIRKAWI, K. A.; MARTIN, E. A.; ALVIS-GUZMAN, N.; AMARE, A. T.; AMBERBIR, A.; AMEGAH, A. K.; AMINI, H.; AMMAR, W.; AMROCK, S. M.; ANDERSEN, H. H.; ANDERSON, B. O.; ANTONIO, C. A. T.; ANWARI, P.; ÄRNLÖV, J.; ARTAMAN, A.; ASAYESH, H.; ASGHAR, R. J.; ASSADI, R.; ATIQUE, S.; AVOKPAHO, E. F. G. A.; AWASTHI, A.; QUINTANILLA, B. P. A.; AZZOPARDI, P.; BACHA, U.; BADAWI, A.; BAHIT, M. C.; BALAKRISHNAN, K.; BARAC, A.; BARBER, R. M.; BARKER-COLLO, S. L.; BÄRNIGHAUSEN, T.; BARQUERA, S.; BARREGARD, L.; BARRERO, L. H.; BASU, S.; BATHIS, C.; BAZARGAN-HEJAZI, S.; BEARDSLEY, J.; BEDI, N.; BEGHI, E.; BELL, B.; BELL, M. L.; BELLO, A. K.; BENNETT, D. A.; BENSENOR, I. M.; BERHANE, A.; BERNABÉ, E.; BETSU, B. D.; BEYENE, A. S.; BHALA, N.; BHANSALI, A.; BHATT, S.; BIADGILIGN, S.; BIKBOV, B.; BISANZIO, D.; BJERTNESS, E.; BLORE, J. D.; BORSCHMANN, R.; BOUFOUS, S.; BOURNE, R. R. A.; BRAININ, M.; BRAZINOVA, A.; BREITBORDE, N. J. K.; BRENNER, H.; BRODAY, D. M.; BRUGHA, T. S.; BRUNEKREEF, B.; BUTT, Z. A.; CAHILL, L. E.; CALABRIA, B.; CAMPOS-NONATO, I. R.; CÁRDENAS, R.; CARPENTER, D. O.; CARRERO, J. J.; CASEY, D. C.; CASTAÑEDA-ORJUELA, C. A.; RIVAS, J. C.; CASTRO, R. E.; CATALÁ-LÓPEZ, F.; CHANG, J. C.; CHIANG, P. P. C.; CHIBALABALA, M.; CHIMED-OCHIR, O.; CHISUMPA, V. H.; CHITHEER, A. A.; CHOI, J. Y. J.; CHRISTENSEN, H.; CHRISTOPHER, D. J.; CIOBANU, L. G.; COATES, M. M.; COLQUHOUN, S. M.; MANZANO, A. G. C.; COOPER, L. T.; COOPERRIDER, K.; CORNABY, L.; CORTINOVIS, M.; CRUMP, J. A.; CUEVAS-NASU, L.; DAMASCENO, A.; DANDONA, R.; DARBY, S. C.; DARGAN, P. I.; DAS NEVES, J.; DAVIS, A. C.; DAVLETOV, K.; DE CASTRO, E. F.; DE LA CRUZ-GÓNGORA, V.; DE LEO, D.; DEGENHARDT, L.; DEL

GOBBO, L. C.; DEL POZO-CRUZ, B.; DELLAVALLE, R. P.; DERIBEW, A.;
JARLAIS, D. C. DES, DHARMARATNE, S. D.; DHILLON, P. K.; DIAZ-TORNÉ;
C.; DICKER, D.; DING, E. L.; DORSEY, E. R.; DOYLE, K. E.; DRISCOLL, T. R.;
DUAN, L.; DUBEY, M.; DUNCAN, B. B.; ELYAZAR, I.; ENDRIES, A. Y.;
ERMAKOV, S. P.; ERSKINE, H. E.; ESHRATI, B.; ESTEGHAMATI, A.;
FAHIMI, S.; FARAON, E. J. A.; FARID, T. A.; FARINHA, C. S. E. S.; FARO, A.;
FARVID, M. S.; FARZADFAR, F.; FEIGIN, V. L.; FERESHTEHNEJAD, S. M.;
FERNANDES, J. G.; FISCHER, F.; FITCHETT, J. R. A.; FLEMING, T.; FOIGT,
N.; FOREMAN, K.; FOWKES, F. G. R.; FRANKLIN, R. C.; FÜRST, T.; FUTRAN,
N. D.; GAKIDOU, E.; GARCIA-BASTEIRO, A. L.; GEBREHIWOT, T. T.;
GEBREMEDHIN, A. T.; GELEIJNSE, J. M.; GESSNER, B. D.; GIREF, A. Z.;
GIROUD, M.; GISHU, M. D.; GIUSSANI, G.; GOENKA, S.; GOMEZ-CABRERA,
M. C.; GOMEZ-DANTES, H.; GONA, P.; GOODRIDGE, A.; GOPALANI, S. V.;
GOTAY, C. C.; GOTO, A.; GOUDA, H. N.; GUGNANI, H. C.; GUILLEMIN, F.;
GUO, Y.; GUPTA, Rahul; GUPTA, Rajeev; GUTIÉRREZ, R. A.; HAAGSMA, J.
A.; HAFEZI-NEJAD, N.; HAILE, D.; HAILU, G. B.; HALASA, Y. A.;
HAMADEH, R. R.; HAMIDI, S.; HANDAL, A. J.; HANKEY, G. J.; HAO, Y.;
HARB, H. L.; HARIKRISHNAN, S.; HARO, J. M.; HASSANVAND, M. S.;
HASSEN, T. A.; HAVMOELLER, R.; HEREDIA-PI, I. B.; HERNÁNDEZ-
LLANES, N. F.; HEYDARPOUR, P.; HOEK, H. W.; HOFFMAN, H. J.; HORINO,
M.; HORITA, N.; HOSGOOD, H. D.; HOY, D. G.; HSAIRI, M.; HTET, A. S.; HU,
G.; HUANG, J. J.; HUSSEINI, A.; HUTCHINGS, S. J.; HUYNBRECHTS, I.;
IBURG, K. M.; IDRISOV, B. T.; ILEANU, B. V.; INOUE, M.; JACOBS, T. A.;
JACOBSEN, K. H.; JAHANMEHR, N.; JAKOVLJEVIC, M. B.; JANSEN, H. A. F.
M.; JASSAL, S. K.; JAVANBAKHT, M.; JAYARAMAN, S. P.; JAYATILLEKE,
A. U.; JEE, S. H.; JEEMON, P.; JHA, V.; JIANG, Y.; JIBAT, T.; JIN, Y.;
JOHNSON, C. O.; JONAS, J. B.; KABIR, Z.; KALKONDE, Y.; KAMAL, R.;
KAN, H.; KARCH, A.; KAREMA, C. K.; KARIMKHANI, C.; KASAEIAN, A.;
KAUL, A.; KAWAKAMI, N.; KAZI, D. S.; KEIYORO, P. N.; KEMMER, L.;
KEMP, A. H.; KENGNE, A. P.; KEREN, A.; KESAVACHANDRAN, C. N.;
KHADER, Y. S.; KHAN, A. R.; KHAN, E. A.; KHAN, G.; KHANG, Y. H.;
KHATIBZADEH, S.; KHERA, S.; KHOJA, T. A. M.; KHUBCHANDANI, J.;
KIELING, C.; KIM, C.; KIM, D.; KIMOKOTI, R. W.; KISSOON, N.; KIVIPELTO,
M.; KNIBBS, L. D.; KOKUBO, Y.; KOPEC, J. A.; KOUL, P. A.; KOYANAGI, A.;
KRAVCHENKO, M.; KROMHOUT, H.; KRUEGER, H.; KU, T.; DEFO, B. K.;
KUCHENBECKER, R. S.; BICER, B. K.; KUIPERS, E. J.; KUMAR, G. A.;
KWAN, G. F.; LAL, D. K.; LALLOO, R.; LALLUKKA, T.; LAN, Q.; LARSSON,
A.; LATIF, A. A.; LAWRYNOWICZ, A. E. B.; LEASHER, J. L.; LEIGH, J.;
LEUNG, J.; LEVI, M.; LI, X.; LI, Y.; LIANG, J.; LIU, S.; LLOYD, B. K.;
LOGROSCINO, G.; LOTUFO, P. A.; LUNEVICIUS, R.; MACINTYRE, M.;
MAHDAVI, M.; MAJDAN, M.; MAJEED, A.; MALEKZADEH, R.; MALTA, D.
C.; MANAMO, W. A. A.; MAPOMA, C. C.; MARCENES, W.; MARTIN, R. V.,
MARTINEZ-RAGA, J.; MASIYE, F.; MATSUSHITA, K.; MATZOPOULOS, R.;
MAYOSI, B. M.; MCGRATH, J. J.; MCKEE, M.; MEANEY, P. A.; MEDINA, C.;
MEHARI, A.; MEJIA-RODRIGUEZ, F.; MEKONNEN, A. B.; MELAKU, Y. A.;
MEMISH, Z. A.; MENDOZA, W.; MENSINK, G. B. M.; MERETOJA, A.;
MERETOJA, T. J.; MESFIN, Y. M.; MHIMBIRA, F. A.; MILLEAR, A.; MILLER,
T. R.; MILLS, E. J.; MIRAREFIN, M.; MISGANAW, A.; MOCK, C. N.;

MOHAMMADI, A.; MOHAMMED, S.; MOLA, G. L. D.; MONASTA, L.;
HERNANDEZ, J. C. M.; MONTICO, M.; MORAWSKA, L.; MORI, R.;
MOZAFFARIAN, D.; MUELLER, U. O.; MULLANY, E.; MUMFORD, J. E.;
MURTHY, G. V. S.; NACHEGA, J. B.; NAHEED, A.; NANGIA, V.; NASSIRI, N.;
NEWTON, J. N.; NG, M.; NGUYEN, Q.; LE, NISAR, M. I.; PETE, P. M. N.;
NORHEIM, O. F.; NORMAN, R. E.; NORRVING, B.; NYAKARAHUKA, L.;
OBERMEYER, C. M.; OGBO, F. A.; OH, I. H.; OLADIMEJI, O.; OLIVARES, P.
R.; OLSEN, H.; OLUSANYA, B. O.; OLUSANYA, J. O.; OPIO, J. N.; OREN, E.;
OROZCO, R.; ORTIZ, A.; OTA, E.; PA, M.; PANA, A.; PARK, E. K.; PARRY, C.
D.; PARSAEIAN, M.; PATEL, T.; CAICEDO, A. J. P.; PATIL, S. T.; PATTEN, S.
B.; PATTON, G. C.; PEARCE, N.; PEREIRA, D. M.; PERICO, N.; PESUDOV,
K.; PETZOLD, M.; PHILLIPS, M. R.; PIEL, F. B.; PILLAY, J. D.; PLASS, D.;
POLINDER, S.; POND, C. D.; POPE, C. A.; POPE, D.; POPOVA, S.; POULTON,
R. G.; POURMALEK, F.; PRASAD, N. M.; QORBANI, M.; RABIEE, R. H. S.;
RADFAR, A.; RAFAY, A.; RAHIMI-MOVAGHAR, V.; RAHMAN, M.;
RAHMAN, M. H. U.; RAHMAN, S. U.; RAI, R. K.; RAJSIC, S.; RAJU, M.; RAM,
U.; RANA, S. M.; RANGANATHAN, K.; RAO, P.; GARCÍA, C. A. R.; REFAAT,
A. H.; REHM, C. D.; REHM, J.; REINIG, N.; REMUZZI, G.; RESNIKOFF, S.;
RIBEIRO, A. L.; RIVERA, J. A.; ROBA, H. S.; RODRIGUEZ, A.; RODRIGUEZ-
RAMIREZ, S.; ROJAS-RUEDA, D.; ROMAN, Y.; RONFANI, L.; ROSHANDEL,
G.; ROTHENBACHER, D.; ROY, A.; SALEH, M. M.; SANABRIA, J. R.;
SANCHEZ-RIERA, L.; SANCHEZ-NIÑO, M. D.; SÁNCHEZ-PIMIENTA, T. G.;
SANDAR, L.; SANTOMAURO, D. F.; SANTOS, I. S.; SARMIENTO-SUAREZ,
R.; SARTORIUS, B.; SATPATHY, M.; SAVIC, M.; SAWHNEY, M.;
SCHMIDHUBER, J.; SCHMIDT, M. I.; SCHNEIDER, I. J. C.; SCHÖTTKER, B.;
SCHUTTE, A. E.; SCHWEBEL, D. C.; SCOTT, J. G.; SEEDAT, S.; SEPANLOU,
S. G.; SERVAN-MORI, E. E.; SHADDICK, G.; SHAHEEN, A.; SHAHRAZ, S.;
SHAIKH, M. A.; LEVY, T. S.; SHARMA, R.; SHE, J.; SHEIKHBAHAEL, S.;
SHEN, J.; SHETH, K. N.; SHI, P.; SHIBUYA, K.; SHIGEMATSU, M.; SHIN, M.
J.; SHIRI, R.; SHISHANI, K.; SHIUE, I.; SHRIME, M. G.; SIGFUSDOTTIR, I. D.;
SILVA, D. A. S.; SILVEIRA, D. G. A.; SILVERBERG, J. I.; SIMARD, E. P.;
SINDI, S.; SINGH, A.; SINGH, J. A.; SINGH, P. K.; SLEPAK, E. L.; SOLJAK, M.;
SONEJI, S.; SORENSEN, R. J. D.; SPOSATO, L. A.; SREERAMAREDDY, C. T.;
STATHOPOULOU, V.; STECKLING, N.; STEEL, N.; STEIN, D. J.; STEIN, M. B.;
STÖCKL, H.; STRANGES, S.; STROUMPOULIS, K.; SUNGUYA, B. F.;
SWAMINATHAN, S.; SYKES, B. L.; SZOEKE, C. E. I.; TABARÉS-SEISDEDOS,
R.; TAKAHASHI, K.; TALONGWA, R. T.; TANDON, N.; TANNE, D.;
TAVAKKOLI, M.; TAYE, B. W.; TAYLOR, H. R.; TEDLA, B. A.; TEFERA, W.
M.; TEGEGNE, T. K.; TEKLE, D. Y.; TERKAWI, A. S.; THAKUR, J. S.;
THOMAS, B. A.; THOMAS, M. L.; THOMSON, A. J.; THORNE-LYMAN, A. L.;
THRIFT, A. G.; THURSTON, G. D.; TILLMANN, T.; TOBE-GAI, R.;
TOBOLLIK, M.; TOPOR-MADRY, R.; TOPOUZIS, F.; TOWBIN, J. A.; TRAN, B.
X.; DIMBUENE, Z. T.; TSILIMPARIS, N.; TURA, A. K.; TUZCU, E. M.;
TYROVOLAS, S.; UKWAJA, K. N.; UNDURRAGA, E. A.; UNEKE, C. J.;
UTHMAN, O. A.; VAN DONKELAAR, A.; VAN OS, J.; VARAKIN, Y. Y.;
VASANKARI, T.; VEERMAN, J. L.; VENKETASUBRAMANIAN, N.;
VIOLANTE, F. S.; VOLLSET, S. E.; WAGNER, G. R.; WALLER, S. G.; WANG,

- J. L.; WANG, L.; WANG, Y.; WEICHENTHAL, S.; WEIDERPASS, E.; WEINTRAUB, R. G.; WERDECKER, A.; WESTERMAN, R.; WHITEFORD, H. A.; WIJERATNE, T.; WIYSONGE, C. S.; WOLFE, C. D. A.; WON, S.; WOOLF, A. D.; WUBSHET, M.; XAVIER, D.; XU, G.; YADAV, A. K.; YAKOB, B.; YALEW, A. Z.; YANO, Y.; YASERI, M.; YE, P.; YIP, P.; YONEMOTO, N.; YOON, S. J.; YOUNIS, M. Z.; YU, C.; ZAIDI, Z.; ZAKI, M. E. S.; ZHU, J.; ZIPKIN, B.; ZODPEY, S.; ZUHLKE, L. J.; MURRAY, C. J. L. Global, regional, and national comparative risk assessment of 79 behavioural, environmental and occupational, and metabolic risks or clusters of risks, 1990–2015: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2015. **The Lancet**, New York, v. 388, n. 10053, p. 1659–1724, 2016.
2. WU, Z.; ZHANG, Y.; ZHANG, L.; HUANG, M.; ZHONG, L.; CHEN, D.; WANG, X. Trends of outdoor air pollution and the impact on premature mortality in the pearl river delta region of southern china during 2006–2015. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 690, p. 248–260, 2019.
3. HAN, Z.; WANG, D.; JIANG, P.; SUI, H.; HE, L.; LI, X. Enhanced removal and recovery of binary mixture of n-butyl acetate and p-xylene by temperature swing–vacuum pressure swing hybrid adsorption process. **Process Safety and Environmental Protection**, Amsterdam, v. 135, p. 273–281, 2020.
4. ZHU, L.; SHEN, D.; LUO, K. H. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 389, p. 122102, 2020.
5. ZHANG, Z.; JIANG, Z.; SHANGGUAN, W. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 264, p. 270–278, 2016.
6. SHI, Y.; GUO, X.; WANG, Y.; KONG, F.; ZHOU, R. New insight into the design of highly dispersed Pt supported CeO₂–TiO₂ catalysts with superior activity for VOCs low-temperature removal. **Green Energy & Environment**, Beijing, 2022.
7. LI, C.; HE, L.; YAO, X.; YAO, Z. Recent advances in the chemical oxidation of gaseous volatile organic compounds (VOCs) in liquid phase. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 295, p. 133868, 2022.
8. LI, Z.; LIU, J.; GAO, B.; BO, L. Cu-Mn-CeO_x loaded ceramic catalyst for non-thermal sterilization and microwave thermal catalysis of VOCs degradation. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 442, p. 136288, 2022.
9. KIM, J.; LEE, B. K. Enhanced photocatalytic decomposition of VOCs by visible-driven photocatalyst combined Cu-TiO₂ and activated carbon fiber. **Process Safety and Environmental Protection**, Amsterdam, v. 119, p. 164–171, 2018.

10. ALMAIE, S.; VATANPOUR, V.; RASOULIFARD, M. H.; KOYUNCU, I. Volatile organic compounds (VOCs) removal by photocatalysts: a review. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 306, p. 135655, 2022.
11. MOHAMED, E. F.; AWAD, G.; ANDRIANTSIFERANA, C.; EL-DIWANY, A. I. Biofiltration technology for the removal of toluene from polluted air using *Streptomyces griseus*. **Environmental Technology**, Oxford, v. 37, n. 10, p. 1197–1207, 2016.
12. ESTRADA, J. M.; HERNÁNDEZ, S.; MUÑOZ, R.; REVAH, S. A comparative study of fungal and bacterial biofiltration treating a VOC mixture. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 250–251, p. 190–197, 2013.
13. MÁRQUEZ, P.; SILES, J. A.; GUTIÉRREZ, M. C.; ALHAMA, J.; MICHÁN, C.; MARTÍN, M. A. A comparative study between the biofiltration for air contaminated with limonene or butyric acid using a combination of olfactometric, physico-chemical and genomic approaches. **Process Safety and Environmental Protection**, Amsterdam, v. 160, p. 362–375, 2022.
14. MORGAN, A. L.; TORPY, F. R.; IRGA, P. J.; FLECK, R.; GILL, R. L.; PETTIT, T. The botanical biofiltration of volatile organic compounds and particulate matter derived from cigarette smoke. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 295, p. 133942, 2022.
15. MEROUANI, E. F. O.; KHABIRI, B.; FERDOWSI, M.; BENYOUSSEF, E. H.; MALHAUTIER, L.; BUELNA, G.; JONES, J. P.; HEITZ, M. Biofiltration of methane in presence of ethylbenzene or xylene. **Atmospheric Pollution Research**, Konak, v. 13, n. 1, p. 101271, 2022.
16. MALAKAR, S.; SAHA, P. das; BASKARAN, D.; RAJAMANICKAM, R. Comparative study of biofiltration process for treatment of VOCs emission from petroleum refinery wastewater—a review. **Environmental Technology & Innovation**, Amsterdam, v. 8, p. 441–461, 2017.
17. SULTANA, S.; VANDENBROUCKE, A. M.; LEYS, C.; DE GEYTER, N.; MORENT, R. Abatement of VOCs with alternate adsorption and plasma-assisted regeneration: a review. **Catalysts**, Basel, v. 5, n. 2, p. 718–746, 2015.
18. CHANG, T.; WANG, Y.; WANG, Y.; ZHAO, Z.; SHEN, Z.; HUANG, Y.; VEERAPANDIAN, S. K. P.; DE GEYTER, N.; WANG, C.; CHEN, Q.; MORENT, R. A critical review on plasma-catalytic removal of VOCs: catalyst development, process parameters and synergetic reaction mechanism. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 828, p. 154290, 2022.
19. KALIYA PERUMAL VEERAPANDIAN, S.; DE GEYTER, N.; GIRAUDON, J.-M.; MORIN, J.-C.; ESBAH TABAEI, P. S.; DE WEIRELD, G.; LAEMONT, A.; LEUS, K.; VAN DER VOORT, P.; LAMONIER, J.-F.; MORENT, R. Effect of non-

thermal plasma in the activation and regeneration of 13X zeolite for enhanced VOC elimination by cycled storage and discharge process. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 364, p. 132687, 2022.

20. HEYMES, F.; MANNO-DEMOUSTIER, P.; CHARBIT, F.; FANLO, J. L.; MOULIN, P. A new efficient absorption liquid to treat exhaust air loaded with toluene. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 115, n. 3, p. 225–231, 2006.

21. ARIAS, A. N.; GRANADOS-FERNÁNDEZ, R.; FERNÁNDEZ-MARCHANTE, C. M.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Influence of current density and inlet gas flow in the treatment of gaseous streams polluted with benzene by electro-absorption. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 423, p. 140610, 2022.

22. GUI, C.; LI, G.; ZHU, R.; LEI, Z.; DONG, Y. Capturing VOCs in the pharmaceutical industry with ionic liquids. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 252, p. 117504, 2022.

23. GWENZI, W.; CHAUKURA, N.; WENGA, T.; MTISI, M. Biochars as media for air pollution control systems: contaminant removal, applications and future research directions. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 753, p. 142249, 2021.

24. BATUR, E.; KUTLUAY, S. Dynamic adsorption behavior of benzene, toluene, and xylene VOCs in single- and multi-component systems by activated carbon derived from defatted black cumin (*Nigella sativa* L.) biowaste. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxford, v. 10, n. 3, p. 107565, 2022.

25. XIANG, W.; ZHANG, X.; CHEN, K.; FANG, J.; HE, F.; HU, X.; TSANG, D. C. W.; OK, Y. S.; GAO, B. Enhanced adsorption performance and governing mechanisms of ball-milled biochar for the removal of volatile organic compounds (VOCs). **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 385, p. 123842, 2020.

26. SHEN, X.; DU, X.; YANG, D.; RAN, J.; YANG, Z.; CHEN, Y. Influence of physical structures and chemical modification on VOCs adsorption characteristics of molecular sieves. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Oxford, v. 9, n. 6, p. 106729, 2021.

27. ZHAO, Q.; DU, Q.; YANG, Y.; ZHAO, Z.; CHENG, J.; BI, F.; SHI, X.; XU, J.; ZHANG, X. Effects of regulator ratio and guest molecule diffusion on VOCs adsorption by defective UiO-67: Experimental and theoretical insights. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 433, p. 134510, 2022.

28. ZHANG, X.; CAO, L.; XIANG, W.; XU, Y.; GAO, B. Preparation and evaluation of fine-tuned micropore biochar by lignin impregnation for CO₂ and VOCs adsorption. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 295, p. 121295, 2022.

29. MA, X.; HOU, Y.; YANG, L.; LV, H. Adsorption behaviors of VOCs under coal-combustion flue gas environment using activated carbon injection coupled with bag filtering system. **Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects**, Amsterdam, v. 627, p. 127158, 2021.
30. LIU, B.; YU, L.; WANG, H.; MA, X.; ZENG, Z.; LI, L. Experimental and molecular perspective on VOCs adsorption and separation: study of the surface heterogeneity and oxygen functionalizing. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 435, p. 135069, 2022.
31. FENG, C.; KHULBE, K. C.; TABE, S. Volatile organic compound removal by membrane gas stripping using electro-spun nanofiber membrane. **Desalination**, Amsterdam, v. 287, p. 98–102, 2012.
32. GAN, G.; FAN, S.; LI, X.; ZHANG, Z.; HAO, Z. Adsorption and membrane separation for removal and recovery of volatile organic compounds. **Journal of Environmental Sciences**, Beijing, 2022.
33. WANG, Y.; SU, Y.; YANG, L.; SU, M.; NIU, Y.; LIU, Y.; SUN, H.; ZHU, Z.; LIANG, W.; LI, A. Highly efficient removal of PM and VOCs from air by a self-supporting bifunctional conjugated microporous polymers membrane. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 659, p. 120728, 2022.
34. KUJAWA, J.; ZIĘBA, M.; ZIĘBA, W.; AL-GHARABLI, S.; KUJAWSKI, W.; TERZYK, A. P. Hedgehog-like structure, PVDF- carbon nanohorn hybrid membranes for improved removal of VOCs from water. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 438, p. 135574, 2022.
35. WANG, H.; GUO, H.; ZHAO, Y.; DONG, X.; GONG, M. Thermodynamic analysis of a petroleum volatile organic compounds (VOCs) condensation recovery system combined with mixed-refrigerant refrigeration. **International Journal of Refrigeration**, Oxford, v. 116, p. 23–35, 2020.
36. SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. a review. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014.
37. GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, Oxford, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004.
38. AFANGA, H.; ZAZOU, H.; TITCHOU, F. E.; RAKHILA, Y.; AKBOUR, R. A.; ELMCHAOURI, A.; GHANBAJA, J.; HAMDANI, M. Integrated electrochemical processes for textile industry wastewater treatment: System performances and sludge settling characteristics. **Sustainable Environment Research**, London, v. 30, n. 1, 2020.

39. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; PANIZZA, M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. **Current Opinion in Electrochemistry**, Amsterdam, v. 11, p. 62–71, 2018.
40. COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, Oxford, v. 39, n. 11–12, p. 1857–1862, 1994.
41. LI, X.; ZHANG, W.; XIE, D.; WANG, X.; YE, W.; LIANG, W. Electrochemical treatment of humic acid using particle electrodes ensembled by ordered mesoporous carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 25, n. 20, p. 20071–20083, 2018.
42. MUDDMANN, T.; NEUBER, R.; HAUPT, D.; GRASSL, T.; ISSA, M.; BIENEN, F.; ENSTRUP, M.; MÖLLER, J.; MATTHÉE, T.; SIEVERS, M.; KUNZ, U. Improving the treatment efficiency and lowering the operating costs of electrochemical advanced oxidation processes. **Processes**, Basel, v. 9, n. 9, 2021.
43. DA COSTA, A. J. M.; KRONKA, M. S.; CORDEIRO-JUNIOR, P. J. M.; FORTUNATO, G. V.; DOS SANTOS, A. J.; LANZA, M. R. V. Treatment of Tebuthiuron in synthetic and real wastewater using electrochemical flow-by reactor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Lausanne, v. 882, p. 114978, 2021.
44. BRILLAS, E. Recent development of electrochemical advanced oxidation of herbicides. a review on its application to wastewater treatment and soil remediation. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 290, p. 125841, 2021.
45. LIU, X.; CHEN, Z.; DU, W.; LIU, P.; ZHANG, L.; SHI, F. Treatment of wastewater containing methyl orange dye by fluidized three dimensional electrochemical oxidation process integrated with chemical oxidation and adsorption. **Journal of Environmental Management**, London, v. 311, 2022.
46. RODRIGO, M. A.; MICHAUD, P. A.; DUO, I.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; COMNINELLIS, C. Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment. **Journal of The Electrochemical Society**, Pennington, v. 148, n. 5, p. D60, 2001.
47. WIBOWO, N.; SETYADHI, L.; WIBOWO, D.; SETIAWAN, J.; ISMADJI, S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 146, n. 1–2, p. 237–242, 2007.
48. THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. v.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, Berlin, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

49. SANTACRUZ, W.; FIORI, I.; DE MELLO, R.; MOTHEO, A. J. Detection of radicals produced during electro-oxidation of atrazine using commercial DSA[®]-Cl₂ in methanol media: Keys to understand the process. **Chemosphere**, Amsterdam, v. 307, p. 136157, 2022.
50. KIM, K.W.; KUPPUSWAMY, M.; SAVINELL, R. F. Electrochemical oxidation of benzene at a glassy carbon electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, Dordrecht, v. 30, p. 543–549, 2000.
51. AL-SABAHI, J.; BORA, T.; AL-ABRI, M.; DUTTA, J. Efficient visible light photocatalysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) in aqueous solutions using supported zinc oxide nanorods. **PLoS ONE**, São Francisco, v. 12, n. 12, p. e0189276, 2017.
52. PLESKOV, Y. v.; KROTOVA, M. D.; ELKIN, V. v.; VARNIN, V. P.; TEREMETSKAYA, I. G.; SVELIEV, A. v.; RALCHENKO, V. G. Benzene oxidation at diamond electrodes: comparison of microcrystalline and nanocrystalline diamonds. **ChemPhysChem**, Weinheim, v. 13, n. 12, p. 3047–3052, 2012.

CAPÍTULO 8

CONSIDERAÇÕES FINAIS (PORTUGUÊS)

A presente tese abordou o tratamento eletroquímico da TeC e de BTX em um solvente não convencional, o metanol, utilizando-se eletrodos do tipo DSA[®] e DDB, que apresentam características distintas. Além disso, foi proposta uma tecnologia de tratamento que combina as técnicas de adsorção e oxidação eletroquímica para o tratamento de soluções aquosas com baixa concentração e correntes gasosas contaminadas por benzeno. Como consequência da análise dos resultados apresentados e discutidos, chegaram-se às seguintes principais conclusões:

1. A degradação da TeC em meio metanólico é possível de ser realizada por oxidação eletroquímica utilizando tanto eletrodos do tipo DSA[®] como Nb/DDB e NaCl ou H₂SO₄ como eletrólito-suporte. No entanto, algumas distinções devem ser consideradas.
 - Utilizando-se o DSA[®] e NaCl como eletrólito-suporte, o tratamento eletroquímico ocorreu de forma mais eficiente quando comparado ao Nb/DDB. Nos primeiros 10 min de tratamento, a taxa de remoção da TeC foi muito similar, independentemente do solvente utilizado, e uma carga elétrica aplicada de 0,05 Ah L⁻¹ foi suficiente para a remoção de mais de 90% do contaminante. Por outro, usando o Nb/DDB, a remoção foi de apenas 61% após 90 min de tratamento em meio metanólico, consumindo aproximadamente 2,0 Ah L⁻¹. Em contrapartida, em meio aquoso, apenas 0,38 Ah L⁻¹ foram suficientes para remover quase que completamente o contaminante.
 - É evidente a influência do eletrólito-suporte no processo de oxidação eletroquímica em meio metanólico, uma vez que, usando-se H₂SO₄ como eletrólito-suporte, a eficiência do DSA[®] foi bem menor, diminuindo a remoção da TeC para 25% após 2 h de tratamento, enquanto que usando o Nb/DDB a remoção foi de aproximadamente 95% nas mesmas condições.
 - As técnicas de caracterização por FTIR, espectroscopia no UV-vis e análise por CLAE foram utilizadas para comprovar que o solvente (metanol) não é alterado durante o processo de oxidação eletroquímica.
2. Da mesma forma, foi demonstrado que a oxidação de COVs pode ser realizada em meio metanólico utilizando-se eletrodos DSA[®] e Si/DDB e H₂SO₄ como eletrólito-suporte.

- Como era esperado, a eficiência do Si/DDB foi superior quando comparadas as taxas de remoções promovidas pelo DSA[®]. Enquanto para o ânodo de diamante a remoção em meio metanólico foi de cerca de 60% para cada contaminante (BTX), usando-se DSA[®] a remoção foi reduzida para aproximadamente 30%. A partir de soluções aquosas a remoção foi superior a 90%, independentemente do ânodo utilizado.
 - A maior eletro reatividade do tolueno e do xileno devido às substituições no anel benzênico ficou evidente, uma vez que a taxa de remoção de cada contaminante aumentou na ordem benzeno < tolueno < xileno.
 - Apesar de uma menor remoção quando metanol foi utilizado como solvente, um ponto interessante foi a formação de substância de valor agregado, o que pode representar uma mudança no paradigma de tratamento de efluentes somente pela destruição e levantar um novo ponto de vista voltado à eletro refinaria.
3. A combinação das tecnologias de adsorção e oxidação eletroquímica foi avaliada por meio do tratamento de uma solução com um grande volume e baixa concentração de benzeno.
- O metanol é um excelente solvente para ser utilizado na etapa de dessorção do contaminante da superfície do CAG, uma vez que, pela análise dos resultados das isotermas de adsorção, não há adsorção quando o metanol é utilizado.
 - A isoterma de adsorção de benzeno obtida a partir de soluções aquosas se ajusta ao modelo de Freundlich, sugerindo que a adsorção do benzeno sobre a superfície do CAG não ocorre como uma monocamada e são guiadas pelas interações dos elétrons π e por interações intermoleculares de van der Waals.
 - O CAG utilizado nas etapas de adsorção/dessorção pode ser reutilizado sem alteração da capacidade de adsorção quando uma etapa de secagem é inserida entre cada ciclo.
 - A oxidação eletroquímica do benzeno a partir de soluções aquosas com grande volume (50 L) e baixa concentração (100 mg L^{-1}) não apresenta cinética muito distinta à remoção realizada em uma solução metanólica com volume reduzido (1 L) e alta concentração (3.500 mg L^{-1}).

- A principal vantagem na combinação de técnicas de adsorção e oxidação eletroquímica consiste na produção de compostos de valor agregado, que é aumentada devido ao aumento na concentração inicial do contaminante, devido à pré concentração realizada por meio da adsorção em CAG e posterior dessorção utilizando metanol.
4. A combinação das técnicas de adsorção e oxidação eletroquímica torna-se ainda mais interessante para o tratamento de ar contaminado por COVs.
- O sistema de tratamento proposto mostrou-se confiável, uma vez que a análise do balanço de massa apontou para poucas perdas de contaminante durante o processo de adsorção de benzeno sobre a superfície do CAG a partir de correntes gasosas contaminadas.
 - A recuperação do CAG e a reutilização do metanol tratado é um ponto a ser considerado para o aumento da sustentabilidade da metodologia proposta, uma vez que a reutilização do metanol tratado por até 3 ciclos de adsorção/dessorção afetou minimamente (< 10%) a capacidade de adsorção do CAG.
 - Em comparação ao tratamento das soluções aquosas, o tratamento de correntes gasosas contaminadas por benzeno apresentou um aumento na concentração de substâncias de valor agregado (anisol). No entanto, durante o tratamento eletroquímico, a concentração de anisol decresce, indicando sua mineralização. A formação de ácidos carboxílicos normalmente detectados em processos de oxidação eletroquímica corrobora com essa afirmação e confirma a capacidade de mineralização de contaminantes mesmo utilizando solventes não aquosos.

Tendo em conta as conclusões mencionadas, fica clara a necessidade de continuidade dos estudos relacionados ao tema proposto nesta tese. Particularmente no que tange à separação das substâncias de valor agregado geradas durante o processo de oxidação eletroquímica de COVs. Uma vez que, apesar de ser uma grande contribuição para a área, a quantidade formada dessas substâncias ainda é baixa em relação à quantidade de contaminante que é removida via mineralização. Além disso, há a necessidade de maiores esforços no escalonamento da tecnologia, principalmente no que se refere ao tratamento de gases, no qual deve-se considerar a forma de captação do ar atmosférico.

CAPITULO 8

CONSIDERACIONES FINALES
(ESPAÑOL)

Esta tesis trata sobre el tratamiento electroquímico de TeC y BTX en un solvente no convencional, el metanol, utilizando electrodos del tipo DSA[®] y DDB, los cuales tienen diferentes características. Además, se propuso una tecnología de tratamiento que combina las técnicas de adsorción y oxidación electroquímica para el tratamiento de soluciones acuosas de baja concentración y corrientes de gas contaminadas por benceno. Como resultado del análisis de los resultados presentados y discutidos, se llegó a las siguientes conclusiones principales:

1. La degradación de TeC en medio metanólico se puede realizar por oxidación electroquímica utilizando electrodos tanto de DSA[®] como de Nb/DDB y NaCl o H₂SO₄ como electrolito-soporte. Sin embargo, deben tenerse en cuenta algunas distinciones.
 - Usando DSA[®] y NaCl como electrolito-soporte, el tratamiento electroquímico ocurrió de manera más eficiente en comparación con Nb/DDB. En los primeros 10 min de tratamiento, la tasa de remoción de TeC fue muy similar, independientemente del solvente utilizado, y una carga eléctrica aplicada de 0,05 Ah L⁻¹ fue suficiente para remover más del 90% del contaminante. En cambio, usando Nb/DDB, la remoción fue solo del 61% después de 90 min de tratamiento en medio metanólico, consumiendo aproximadamente 2,0 Ah L⁻¹. Mientras tanto, en medio acuoso, solo 0,38 Ah L⁻¹ fue suficiente para eliminar casi por completo el contaminante.
 - La influencia del electrolito de soporte en el proceso de oxidación electroquímica en metanol es evidente, ya que, usando H₂SO₄ como electrolito-soporte, la eficiencia de DSA[®] fue mucho menor, reduciendo la remoción de TeC a 25% después de 2 h de tratamiento, mientras que usando Nb /DDB la remoción fue de aproximadamente 95% bajo las mismas condiciones.
 - Se utilizaron técnicas de caracterización FTIR, espectroscopía UV-vis y análisis HPLC para comprobar que el solvente (metanol) no se altera durante el proceso de oxidación electroquímica.
2. Asimismo, se ha demostrado que la oxidación de COVs se puede realizar en metanol utilizando electrodos DSA[®] y Si/DDB y H₂SO₄ como electrolito-soporte.

- Como se esperaba, la eficiencia de Si/DDB fue mayor en comparación con las tasas de remoción promovidas por DSA[®]. Mientras que para el ánodo de diamante la remoción en medio metanólico fue de alrededor del 60% para cada contaminante (BTX), con DSA[®] la remoción se redujo a aproximadamente el 30%. A partir de soluciones acuosas, la eliminación fue superior al 90%, independientemente del ánodo utilizado.
 - La mayor electroreactividad del tolueno y xileno debido a las sustituciones en el anillo de benceno fue evidente, ya que la tasa de remoción de cada contaminante aumentó en el orden benceno<tolueno<xileno.
 - A pesar de una menor remoción cuando se usó metanol como solvente, un punto interesante fue la formación de una sustancia de valor agregado, lo que puede representar un cambio en el paradigma del tratamiento de efluentes solo por destrucción y plantear un nuevo punto de vista centrado en la electro refinería.
3. Se evaluó la combinación de tecnologías de adsorción y oxidación electroquímica mediante el tratamiento de una solución con un gran volumen y baja concentración de benceno.
- El metanol es un excelente solvente para ser utilizado en la etapa de desorción del contaminante de la superficie del CAG, ya que, analizando los resultados de las isothermas de adsorción, no existe adsorción cuando se utiliza metanol.
 - La isoterma de adsorción de benceno obtenida a partir de soluciones acuosas se ajusta al modelo de Freundlich, lo que sugiere que la adsorción de benceno en la superficie CAG no ocurre como una monocapa y está guiada por interacciones de electrones π e interacciones intermoleculares de van der Waals.
 - El CAG utilizado en los pasos de adsorción/desorción se puede reutilizar sin cambiar la capacidad de adsorción cuando se inserta un paso de secado entre cada ciclo.
 - La oxidación electroquímica del benceno a partir de soluciones acuosas de gran volumen (50 L) y baja concentración (100 mg L⁻¹) no presenta cinéticas muy diferentes a la remoción realizada en una solución metanólica de reducido volumen (1 L) y alta concentración (3.500 mg L⁻¹).

- La principal ventaja de la combinación de técnicas de adsorción y oxidación electroquímica consiste en la producción de compuestos de valor añadido, que se ve incrementada por el aumento de la concentración inicial del contaminante, debido a la preconcentración realizada mediante adsorción en CAG y posterior desorción usando metanol.
4. La combinación de técnicas de adsorción y oxidación electroquímica se vuelve aún más interesante para el tratamiento del aire contaminado por COVs.
- El sistema de tratamiento propuesto demostró ser confiable, ya que el análisis de balance de masa apuntó poca pérdida de contaminante durante el proceso de adsorción de benceno en la superficie del CAG de las corrientes de gas contaminado.
 - La recuperación de CAG y la reutilización del metanol tratado es un punto a considerar para aumentar la sostenibilidad de la metodología propuesta, ya que la reutilización del metanol tratado hasta por 3 ciclos de adsorción/desorción afectó mínimamente (< 10%) la capacidad de adsorción de CAG.
 - En comparación con el tratamiento de soluciones acuosas, el tratamiento de corrientes de gas contaminadas con benceno mostró un aumento en la concentración de sustancias de valor agregado (anisol). Sin embargo, durante el tratamiento electroquímico, la concentración de anisol disminuye, lo que indica su mineralización. La formación de ácidos carboxílicos detectada normalmente en los procesos de oxidación electroquímica corrobora esta afirmación y confirma la capacidad de mineralización de los contaminantes incluso utilizando disolventes no acuosos.

Teniendo en cuenta las conclusiones antes mencionadas, es clara la necesidad de continuidad de los estudios relacionados con el tema propuesto en esta tesis. Particularmente en lo que respecta a la separación de sustancias de valor agregado generadas durante el proceso de oxidación electroquímica de los COV. Ya que, a pesar de ser un gran aporte a la zona, la cantidad que se forma de estas sustancias es todavía baja en relación a la cantidad de contaminante que se remueve vía mineralización. Además, existe la necesidad de mayores esfuerzos en el escalamiento de la tecnología, especialmente en lo que respecta al tratamiento de gases, en el que se debe considerar la forma en que se captura el aire atmosférico.

CHAPTER 8

FINAL CONSIDERATIONS (ENGLISH)

The present thesis addressed the electrochemical treatment of TeC and BTX in a non-conventional solvent (methanol) using DSA[®] and BDD-type electrodes, which present distinct characteristics. Furthermore, a treatment technology that combines the adsorption and electrochemical oxidation techniques was proposed for the treatment of aqueous solutions with low concentration and benzene-contaminated gas streams. As a consequence of the analysis of the presented and discussed results, the following main conclusions were reached:

1. The degradation of TeC in methanolic medium is possible to be performed by electrochemical oxidation using both DSA[®] and Nb/BDD-type electrodes and NaCl or H₂SO₄ as supporting electrolyte. However, some distinctions should be considered.
 - Using DSA[®] and NaCl as the supporting electrolyte, the electrochemical treatment occurred more efficiently when compared to Nb/BDD. In the first 10 min of treatment, the removal rate of TeC was very similar, regardless of the solvent used, and an applied electrical charge of 0.05 Ah L⁻¹ was sufficient for the removal of more than 90% of the contaminant. On the other hand, using Nb/BDD, the removal was only 61% after 90 min of treatment in methanolic medium, consuming approximately 2.0 Ah L⁻¹. Meanwhile, in aqueous medium, only 0.38 Ah L⁻¹ were sufficient to almost completely remove the contaminant.
 - The influence of the supporting electrolyte on the electrochemical oxidation process in methanol medium is evident, since using H₂SO₄ as supporting electrolyte, the efficiency of DSA[®] was much lower, decreasing the removal of TeC to 25% after 2 h of treatment, while using Nb/BDD the removal was approximately 95% under the same conditions.
 - FTIR characterization techniques, UV-vis spectroscopy and HPLC analysis were used to prove that the solvent (methanol) is not altered during the electrochemical oxidation process.
2. Similarly, it was demonstrated that the oxidation of VOCs can be performed in methanolic medium using DSA[®] and Si/BDD electrodes and H₂SO₄ as supporting electrolyte.

- As expected, the efficiency of Si/BDD was higher when the removal rates promoted by DSA[®] are compared. While for the diamond anode the removal in methanolic medium was about 60% for each contaminant (BTX), using DSA[®] the removal was reduced to approximately 30%. From aqueous solutions the removal was over 90%, regardless of the anode used.
 - The greater electro reactivity of toluene and xylene due to the substitutions on the benzene ring was evident as the removal rate of each contaminant increased in the order benzene < toluene < xylene.
 - Despite a lower removal when methanol was used as the solvent, an interesting point was the formation of a value-added substance, which may represent a shift in the paradigm of treating effluents solely aiming at destroying pollutants and raise a new point of view aimed at electro-refinery.
3. The combination of adsorption and electrochemical oxidation technologies was evaluated by treating a solution with a large volume and low concentration of benzene.
- Methanol is an excellent solvent to be used in the desorption step of the GAC surface contaminant, since analyzing the results of the adsorption isotherms, there was no adsorption when methanol is used.
 - The benzene adsorption isotherm obtained from aqueous solutions conforms to the Freundlich model, suggesting that benzene adsorption on the GAC surface does not occur as a monolayer and is guided by π -electron interactions and Van der Waals intermolecular interactions.
 - The GAC used in the adsorption/desorption steps can be reused without changing the adsorption capacity when a drying step is inserted between each cycle.
 - The kinetics of the electrochemical oxidation of benzene from aqueous solutions of large volume (50 L) and low concentration (100 mg L⁻¹) was not very different from the removal performed in a methanolic solution of small volume (1 L) and high concentration (3,500 mg L⁻¹).
 - The main advantage of the combination of adsorption and electrochemical oxidation techniques consists in the production of value-added compounds,

which is increased by the increase in the initial concentration of the pollutant, due to the preconcentration performed by adsorption in GAC and subsequent desorption using methanol.

4. The combination of adsorption and electrochemical oxidation techniques becomes even more interesting for the treatment of VOC contaminated air.
 - The proposed treatment system proved to be reliable, as the mass balance analysis showed little contaminant loss during the benzene adsorption process on the GAC surface of the contaminated gas streams.
 - GAC recovery and reuse of treated methanol is a point to consider to increase the sustainability of the proposed methodology, as reuse of treated methanol for up to 3 adsorption/desorption cycles minimally (< 10%) affected the GAC adsorption capacity.
 - Compared to the treatment of aqueous solutions, the treatment of benzene-contaminated gas streams showed an increase in the concentration of value-added substances (anisole). However, during electrochemical treatment, the concentration of anisole decreases, indicating its mineralization. The formation of carboxylic acids normally detected in electrochemical oxidation processes corroborates this statement and confirms the mineralization capacity of contaminants even when using non-aqueous solvents.

Considering the above-mentioned conclusions, it is clear the need for continuity of studies related to the topic proposed in this thesis. Particularly with regard to the separation of value-added substances generated during the process of electrochemical oxidation of VOCs. Despite being a great contribution to the area, the amount of these substances formed is still low in relation to the amount of pollutant removed via mineralization. In addition, there is a need for greater efforts in scaling up the technology, especially with regard to gas treatment, where the way by which atmospheric air is captured must be considered.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA RELACIONADA COM ESTA TESE

ARTIGOS CIENTÍFICOS

Rodrigo de Mello; William Santacruz; Artur J. Motheo; Manuel A. Rodrigo. *Methanol as solvente for preconcentration of contaminants and electrochemical treatment*. In: The Future of Methanol. (A ser publicado).

William Santacruz; Rodrigo de Mello; Artur J. Motheo. *New perspectives to enhance the electro-oxidation of atrazine in methanol medium: photo assistance using UV irradiation*. Chemical Engineering Journal (Submetido ao jornal).

Rodrigo de Mello; Andrea N. Arias; Artur J. Motheo; Justo Lobato; Manuel A. Rodrigo. *Production of value-added substances from the electrochemical oxidation of volatile organic compounds in methanol medium*. Chemical Engineering Journal (2022), **440**, 135803. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135803>

William Santacruz; Isabela Fiori; Rodrigo de Mello; Artur J. Motheo. *Detection of radicals produced during electro-oxidation of atrazine using commercial DSA[®]-Cl₂ in methanol media: Keys to understand the process*. Chemosphere (2022), **307**, 136157. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136157>

Rodrigo de Mello; Artur J. Motheo; Cristina Sáez; Manuel A. Rodrigo. *Recent progress in combination of activated carbono adsorption and electrolyses for the treatment of wastes*. Current Opinion in Electrochemistry (2022), **36**, 101167. doi: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101167>

Rodrigo de Mello; Artur J. Motheo; Cristina Sáez; Manuel A. Rodrigo. *Combination of granular activated carbon adsorption and electrochemical oxidation processes in methanol medium for benzene removal*. Electrochimica Acta (2022), **425**, 140681. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140681>

Rodrigo de Mello; Artur J. Motheo; Cristina Sáez; Manuel A. Rodrigo. *Treatment of benzene contaminated gas streams by combining adsorption and electrochemical oxidation processes*. Electrochimica Acta (2022), **434**, 141336. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141336>

Andrea N. Arias; Rodrigo de Mello; Justo Lobato; Artur J. Motheo; Manuel A. Rodrigo. *Electrolytic removal of volatile organic compounds: keys to understand the process*. Journal of Electroanalytical Chemistry (2022), **912**, 116259. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116259>

Rodrigo de Mello; Manuel A. Rodrigo; Artur J. Motheo. *Electro-oxidation of tetracycline in methanol media on DSA[®]-Cl₂*. Chemosphere (2021), **273**, 129696. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129696>

CONTRIBUIÇÃO EM CONGRESSOS NACIONAIS E
INTERNACIONAIS

Rodrigo de Mello; Cristina Sáez; Manuel A. Rodrigo; Artur J. Motheo. *Eliminación de tetraciclina en medio no acuoso empleando un DSA[®]-Cl₂*. V Workshop de la Red E3TECH / I Workshop Iberoamericano a Distancia ‘Aplicaciones Medioambientales y Energéticas de la Tecnología Electroquímica’ (V E3TECH)”. Ciudad Real, Espanha. Sessão virtual, 28-31 de outubro, 2020. (Pôster).

Rodrigo de Mello; Artur J. Motheo; Cristina Sáez; Manuel A. Rodrigo. *Benzene removal via an adsorption/electrochemical oxidation combined process*. 4th Doctoral Congress in Engineering (DCE21). Porto, Portugal. Sessão virtual, 28-29 de junho, 2021. (Pôster).

Rodrigo de Mello; Artur J. Motheo; Cristina Sáez; Manuel A. Rodrigo. *Analysis of electrochemical oxidation of benzene in non-aqueous media*. 29th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry. Mikulov, República Tcheca. Sessão virtual, 18-21 de abril, 2021. (Pôster).

Rodrigo de Mello; Artur J. Motheo; Cristina Sáez; Manuel A. Rodrigo. *Combination of adsorption process with electrochemical oxidation for benzene removal*. 72nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Jeju Island, Coréia do Sul. Sessão Virtual, 29 de agosto a 03 de setembro, 2021. (Oral).

Rodrigo de Mello; Cristina Sáez; Artur J. Motheo; Manuel A. Rodrigo. *Combination of adsorption and electrochemical oxidation processes to remove VOCs*. XV Young Science Symposium. Ciudad Real, Espanha. 07-09 de julho, 2021. (Flash presentation).

Rodrigo de Mello; Artur J. Motheo; Cristina Sáez; Manuel A. Rodrigo. *Three-step process to convert benzene into added-value compounds*. 73rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Online meeting, 12-16 de setembro, 2022. (Oral).

Rodrigo de Mello; Artur J. Motheo; Cristina Sáez; Manuel A. Rodrigo. *Benzene removal from gas stream combining adsorption and electrochemical oxidation in methanol medium*. 45a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Maceió, Brasil. 31 de maio a 03 de junho, 2022. (Pôster).

Rodrigo de Mello; Artur J. Motheo; Cristina Sáez; Manuel A. Rodrigo. *Generación de sustancias de valor añadido a partir del electro oxidación de compuestos orgánicos volátiles*. XXV Congreso Virtual de la SIBAE. México. Sessão virtual, 03-06 de abril, 2022. (Oral).

OUTRAS CONTRIBUIÇÃO EM CONGRESSOS NACIONAIS E INTERNACIONAIS

Rodrigo de Mello; Giovanna F. Lima; Artur J. Motheo. *Influência de cloreto na remoção de metilparabeno com ânodos preparados a partir de líquidos iônicos*. XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Ribeirão Preto, Brasil. 01-05 de setembro, 2019. (Pôster)

Rodrigo de Mello; Rafaella T. Paschoalin; Luiz H. C. Mattoso; Artur J. Motheo. *Microfibras de TiO₂ decoradas com nanopartículas de RuO₂*. II Reunião Bienal da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica. Sessão virtual, 18-20 de novembro, 2020. (Vídeo).

Rodrigo de Mello; Artur J. Motheo. *Complete methyl paraben removal from a solution with low ionic strength*. Natal, Brasil. 18-22 de novembro, 2019. (Pôster).

Rodrigo de Mello; Artur J. Motheo. *Electrolyte influence on the electro oxidation ofalachlor using mixed metal oxide anodes prepared from ionic liquid*. 1a Reunião Bienal da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica. Ribeirão Preto, Brasil. 08-09 de novembro, 2018. (Oral).

Renan Nakamura; Rodrigo de Mello; Artur J. Motheo. *PhenonipTM removal by electrochemical oxidation using a Dimensionally Stable Anode (DSA[®])*. 1a Reunião Bienal da Sociedade Brasileira de Eletroquímica e Eletroanalítica. Ribeirão Preto, Brasil. 08-09 de novembro, 2018. (Pôster).

Artur J. Motheo; Dawany Dionisio; Rodrigo de Mello. *Coupled Process for Wastewater Treatment: Considerations on Electrochemical Configuration*. 25th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry. Toledo, Espanha. 12-15 de maio, 2019. (Oral).

Artur J. Motheo; Giovanna F. Lima; Anderson S. Aguiar; Rodrigo de Mello. *Análise da influência de diferentes líquidos iônicos nas propriedades físicas e eletroquímicas de eletrodos de $Ti-Ru_{(0,3)}Ti_{(0,7)}O_2$* . XXIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. Cuzco, Peru. 03-08 de junho, 2018. (Pôster).

Artur J. Motheo; Rodrigo de Mello; Marília M. S. Pupo; Giancarlo R. Salazar-Banda. *Influência da temperatura de calcinação nas propriedades físicas e eletroquímicas de eletrodos $Ti-Ru_{(0,3)}Ti_{(0,7)}O_2$ produzidos pelo método da decomposição térmica utilizando líquido iônico*. XXIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. Cuzco, Peru. 03-08 de junho, 2018. (Pôster).