UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

CENTRO DE ENGENHARIA, MODELAGEM E CIÊNCIAS SOCIAIS APLICADAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

LEONARDO ZANATA

DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO DICLOFENACO EM ÁGUAS URBANAS SERVIDAS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS COMBINADOS

SANTO ANDRÉ - SP 2019

LEONARDO ZANATA

DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO DICLOFENACO EM ÁGUAS URBANAS SERVIDAS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS COMBINADOS

Dissertação apresentada ao programa de Pósgraduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal do ABC como requisito para obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientadora.: Prof^a. Dr^a. Lúcia Helena Gomes Coelho

SANTO ANDRÉ

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Zanata, Leonardo

DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO DICLOFENACO EM ÁGUAS URBANAS SERVIDAS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS COMBINADOS / Leonardo Zanata. — 2019.

89 fls. : il.

Orientadora: Lucia Helena Gomes Coelho

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Santo André, 2019.

Tratamento terciário de efluentes.
 Eletro oxidação & Eletro coagulação.
 Poluentes de interesse emergente.
 Gomes Coelho, Lúcia Helena.
 Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, 2019.
 III. Título.

Declaração de conformidade com recomendações da banca avaliadora.

Esse exemplar foi revisado e alterado em relação a versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência do orientador.

Santo André, 29 de outubro de 2019

Leonardo Zanata

Lucia Helena G (

Profa. Dra. Lúcia Helena Gomes Coelho



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO Fundação Universidade Federal do ABC Avenida dos Estados, 5001 - Bairro Santa Terezinha - Santo André - SP CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato, LEONARDO ZANATA realizada em 19 de Agosto 2019:

Prof.(a) Dr.(a) EDUARDO LUCAS SUBTIL UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) FERNANDO SILVA LOPES UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) DALMO MANDELLI UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) RODRIGO DE FREITAS BUENO UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) LUCIA HELENA GOMES COELHO UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC - Presidente

* Por ausência do membro titular, foi substituído pelo membro suplente descrito acima: nome completo, instituição e assinatura

 $\overset{1}{\bigcirc}$ Universidade Federal do ABC

Dedico esse trabalho aos meus filhos, Rafael e Eduardo, bem como a minha companheira, Maria. Que essa seja uma das portas para novas oportunidades a todos nós.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela oportunidade da vida, ao nosso mestre Jesus pela verdade e pela luz que ilumina nossas vidas bem como aos meus guias que me orientam pelos caminhos da vida, me levando pela senda da educação.

Agradeço o apoio incondicional da minha família, sem os quais não seria possível me dedicar ao trabalho de pesquisa, especialmente Maria, Rafael, Eduardo, Ricardo, Hellen, Sandra, Edmir (em memória), Regina e Edite.

Agradeço especialmente a minha orientadora, a professora Doutora Lúcia Helena Gomes Coelho, por ter me aceitado, guiado, orientado e apoiado no longo processo desde o ingresso no programa de mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da UFABC, passando pela realização dessa pesquisa, até a elaboração dessa dissertação. Sua contribuição foi essencial na construção desse trabalho, bem como sua paciência e dedicação jamais serão esquecidas.

Agradeço aos professores Doutores Eduardo Lucas Subtil (UFABC) e Fernando Silvas Lopes (IQ-USP) por aceitarem o meu convite e participarem da minha banca de qualificação e de defesa bem como por suas contribuições para o crescimento desse trabalho.

Agradeço aos professores Doutores Rodrigo de Freitas Bueno e Dalmo Mandelli, ambos da UFABC, por participarem da minha banca de defesa como suplentes.

Agradeço aos professores Doutores da UFABC pelos ensinamentos e por sua dedicação na formação científica multidisciplinar dos alunos do curso de Ciência e Tecnologia Ambiental.

Agradeço ainda a Universidade Federal do ABC e ao programa de Ciência e Tecnologia Ambiental. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço aos colegas de curso que estiveram sempre ao meu lado, sempre me apoiando. Sem querer esquecer de ninguém, gostaria de citar em especial Alana, Aldrey, Bruna, Daniel, Jamile, Lilian, Nicolas, Paulo, Raquel, Ricardo, Rodrigo e Sueli.

"Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim."

Pelo espírito Hammed, através do médium Francisco do Espírito Santo.

Resumo

O fármaco diclofenaco, medicamento de ampla utilização encontrado em águas urbanas servidas, foi considerado um poluente de interesse emergente, sendo incluído na lista de vigilância da União Europeia em 2015. Mesmo em baixas concentrações, esse composto e seus subprodutos de degradação podem trazer riscos aos ecossistemas aquáticos por suas características de ecotoxicidade. Por possuir propriedades químicas que o tornam recalcitrante no meio ambiente, processos de tratamento convencionais de águas urbanas servidas são pouco eficazes na remoção desse tipo de poluente. Como alternativa, pode ser aplicada a eletro oxidação (EO) associada a eletro coagulação (EC) como etapa de pré ou pós-tratamento, associada ou não a outros processos oxidativos avançados (POAs). A presente pesquisa buscou avaliar o uso de técnicas eletroquímicas de baixo consumo de corrente, utilizando eletrodos de alumínio, associadas a POAs químicos, com vistas a remoção do fármaco diclofenaco em água servida urbana tratada proveniente da estação de tratamento de esgotos Jesus Netto da SABESP. Destacam-se como principais resultados a remoção de 44,9% matéria orgânica na forma de carbono orgânico dissolvido (DOC) e de 85,2% de diclofenaco, em amostra de água servida tratada fortificada com 2 mg L⁻¹ do fármaco, após 120 minutos de aplicação de 5 Volts (corrente contínua) de potencial elétrico associado ao reagente de *Fenton* (RF) utilizando 300 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 150 mg L⁻¹ de FeSO₄. Ensaios de degradação utilizando-se o RF antes da aplicação de potencial elétrico (EO/EC) demonstraram que o principal responsável pela degradação do diclofenaco foi a aplicação dos agentes químicos utilizados no RF, ficando o processo de EO/EC responsável pela remoção DOC restante. A corrente consumida durante a EO/EC não se mostrou como fator limitante à remoção de DOC. Concluiu-se que a associação de processos de Fenton ao tratamento por EO/EC com eletrodos de alumínio foi eficaz na remoção de diclofenaco de água servida tratada, no entanto a EO/EC isolada não é capaz de degradar o fármaco, atuando apenas sobre o DOC.

Palavras-Chave: Micropoluentes orgânicos, Mineralização, Tratamento terciário, Polimento, Qualidade de água.

Abstract

The drug diclofenac, a widely used medicine present in urban served waters, has been considered a pollutant of emerging concern and was included in the European Union Watch List in 2015. Even at low concentrations, this compound and its degradation by-products may pose hazards to aquatic environments because of their ecotoxicological characteristics. Because it has chemical properties that make it recalcitrant and less biodegradable in the environment, conventional treatment process of urban served water is less efficient for the removal of this pollutant. As an alternative to its removal, electro oxidation (EO) associated with electro coagulation (EC) can be applied as a pre-stage or post-treatment, associated or not with another Advanced Oxidative Process (AOP). The present research seeks to evaluate the use of a electrochemical techniques of low current consumption, using aluminum electrodes, associated with chemical AOPs aiming the removal of the drug diclofenac from urban served waters from the SABESP sewage treatment plant, Jesus Netto. A highlighted result is the removal of organic matter in the form of dissolved organic carbon (DOC) of 44,9% and 85,2% of diclofenac in the treated urban water (TUW) spiked with 2 mg L⁻¹ of diclofenac, after 120 minutes of application of the electric potential of 5 volts (direct current) associated to Fenton's reagent (FR) using 300 mg L⁻¹ de H₂O₂ and 150 mg L⁻¹ de FeSO₄. Degradation trials using Fenton's reagent prior to the electrical potential application (EO/EC) demonstrate that the main agents responsible for the degradation of diclofenac are the chemical agents used in RF, remaining the EO/EC process responsible for removing the DOC left. The current consumption during the EO/EC process didn't show itself as a limiting factor to the DOC removal. It's concluded that the association of the Fenton's treatment process with the EO/EC with aluminum electrodes, was efficient in the removal of diclofenac from treated served water, however the EO/EC isolated isn't capable to degrade the drug, acting only over the DOC.

Key words: Organic micropollutants, mineralization, tertiary treatment, Polishing, water quality.

Lista de Figuras

Figura 1 Estrutura química do diclofenaco27
Figura 2: Tipos de processos oxidativos avançados (POAs)
Figura 3: Voltamograma cíclico de um eletrodo de alumínio polido em uma
solução 0,5 mol L ⁻¹ de tampão fosfato (pH = 7), varrendo-se entre -1,5 e 1,5 V de
potencial
Figura 4: Esquema de características dos processos de eletro oxidação e eletro
coagulação
Figura 5: Esquema de geração de hidróxido de alumínio no ânodo do sistema
eletro químico
Figura 6: Principais subprodutos da eletro oxidação do diclofenaco41
Figura 7: Fluxograma representativo do processo de tratamento da ETE Jesus
Netto45
Figura 8: Esquema simplificado do sistema eletroquímico utilizado nos ensaios
de degradação de diclofenaco46
Figura 9: Foto do sistema eletroquímico utilizado nos ensaios de degradação de
diclofenaco47
Figura 10: Variáveis testadas nos ensaios de degradação de diclofenaco nas
amostras de solução aquosa de diclofenaco48
Figura 11: Variáveis testadas nas amostras reais (água servida tratada) nos
ensaios de degradação de diclofenaco50
Figura 12: Voltamograma cíclico utilizando-se de eletrodos de alumínio após
diversas aplicações em processos de EO/EC (linha contínua) e eletrodos novos
(linha segmentada), como eletrodos de trabalho e auxiliar, contra um eletrodo de
referência de Ag/AgCl. Varreduras entre -1V a 5 V_{cc} , velocidade de 200 mV s ⁻¹ 55
Figura 13: Remoção de carbono orgânico dissolvido (DOC) nas soluções de
diclofenaco 50 mg L ⁻¹ . Amostras: SE-3V - sem eletrólito suporte e aplicação de 3
V_{cc} ; E1-3V - com Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ e aplicação de 3 V -; E2-5V - com Na ₂ SO ₄
0,2 mmol L ⁻¹ e E2-5V+limpeza - com Na ₂ SO ₄ 0,2 mmol L ⁻¹ + Limpeza entre as
aplicações de potencial. a. Resultados em concentração - mg L-1; b. Resultados de

Figura 15: Resultados dos ensaios de EO/EC aplicados na solução de diclofenaco 50 mg L⁻¹ tamponada em pH 4,5 sendo: a. DOC (mg L⁻¹) e, b. DFC (mg L⁻¹).

Figura 21:Remoção de DOC nas soluções de diclofenaco 10 mg L⁻¹ (DCF10-E2) aplicando-se reagente de Fenton nas seguintes concentrações: 10 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 10 mg L⁻¹ de FeSO₄ (RF10); 50 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 50 mg L⁻¹ de FeSO₄ (RF50); 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 100 mg L⁻¹ de FeSO₄ (RF100); 150 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 150 mg L⁻¹

Figura 24: Remoção de DOC e DCF dos ensaios de EO/EC realizados nas amostras de água servida tratada fortificadas com 2 mg L⁻¹ de diclofenaco (AST) por: coagulação química utilizando 300 mg L⁻¹ de sulfato de alumínio (AST-Coag); EO/EC e peroxidação utilizando 300 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio (AST-P); EO/EC e 150 mg L⁻¹ de sulfato ferroso (AST-EF); Reagente de Fenton utilizando 300 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio (AST-RF); EO/EC somado ao reagente de Fenton utilizando 300 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e 150 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio (AST-RF); EO/EC somado ao reagente de Fenton utilizando 300 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio (AST-RF);

Lista de tabelas

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do diclofenaco de sódio, em meio neutro,
a temperatura de 25 °C28
Tabela 2: POAs não fotoquímicos químicos aplicados para degradação de
diclofenaco em meio aquoso (DQO: Demanda química de oxigênio; TOC: Carbono
orgânico total; LC: Cromatografia líquida; CG: Cromatografia gasosa)40
Tabela 3: Efeitos ecotoxicológicos do diclofenaco em formas de vida aquática.
Tabela 4: Composição das soluções aquosas de diclofenaco utilizadas para
ensaios de degradação e potencial aplicado49
Tabela 5: Condições para os ensaios de degradação do DCF 10 mg L ⁻¹
realizados nas amostras de solução de diclofenaco. EO = eletro oxidação; EC =
eletro coagulação50
Tabela 6: Condições para os ensaios de degradação do DCF realizados nas
amostras de águas servidas. EO = eletro oxidação; EC = eletro coagulação51
Tabela 7: Metodologias utilizadas no monitoramento dos ensaios de degradação
de DCF
Tabela 8:Tempos em minutos e proporção do gradiente em % para análise de
diclofenaco por LC53
Tabela 9: Coeficiente de correlação de Pearson correlacionando: i) tempos de
aplicação de potencial (min) e os resultados de remoção de DOC (%); ii) tempos de
aplicação de potencial (min) e os resultados de remoção de DCF (%); iii) remoções
de DOC(%) e DCF(%) dos ensaios de EO/EC realizados nas soluções de
diclofenaco 50 mg L-1. Amostras: SE-3V - sem eletrólito suporte e aplicação de
$3V_{cc};E1\text{-}3V$ - com Na_2SO_4 0,1 mol L^1 e aplicação de $3V_{cc}$ -; E2-5V - com Na_2SO_4
0,2 mmol L ⁻¹ e E2-5V+limpeza - com Na ₂ SO ₄ 0,2 mmol L ⁻¹ + Limpeza entre as
aplicações de potencial de 5Vcc61

Lista de abreviaturas, símbolos e siglas

%	Porcentagem
°C	Graus Celsius
μg	Micrograma
μL	Microlitros
μm	Micrômetros
µmol	Micromol
μS	Microsiemens
A	Ampere
Ac	Acetato
Ag	Prata metálica
AgCl	Cloreto de prata
Al(OH)₃	Hidróxido de alumínio
Alò	Alumínio metálico
Al ³⁺	Alumínio ionizado
APHA	American Public Health Association
ASNT	Água servida não tratada
AST	Água servida tratada
BDD	Boron doped Diamond
С	Carbono
CC	Corrente contínua
CENO	Concentração de efeito não observado
CEO	Concentração de efeito observado
CG	Cromatografia gasosa
CIE	Contaminante de interesse emergente
CL ₅₀	Dose letal para 50% da população
cm	Centímetro
CO ₂	Dióxido de Carbono
Coag	Coagulação química
D. magna	Daphnia magna
D. rerio	Danio rerio
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxigênio
DCF	Diclofenaco
DE	Disruptor endócrino
DOC	Carbono orgânico dissolvido
DQO	Demanda química de oxigênio
e	Elétron
E1	Eletrólito Sulfato de sódio 0,1 mol L ⁻¹
E2	Eletrólito Sulfato de sódio 0,2 mmol L ⁻¹
EC	Eletro coagulação
EF	Eletro Fenton
EO	Eletro oxidação
ERF	Eletro oxidação/eletro coagulação + reagente de Fenton
ETE	Estação de tratamento de efluente

or)

RF	Reagente de Fenton
RH	Composto orgânico
SABESP	Companhia de saneamento do Estado de São Paulo
SE	Sem eletrólito
STAS	Sistemas de Tratamento de Águas Servidas
Та	Tântalo metálico
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TOC	Carbono orgânico total
UASB	Reator anaeróbio de fluxo ascendente
UE	União Europeia
UFABC	Universidade Federal do ABC
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultravioleta
V	Volt
WHO	World health organization

Sumário

Resumo	9		
Abstract10			
1. Intr	odução21		
2. Ob	jetivos:24		
2.1.	Objetivos específicos:		
3. Re ^v	visão bibliográfica:25		
3.1.	Contaminantes de interesse emergente25		
3.2.	Watch list da União Europeia e o diclofenaco26		
3.3.	Características do diclofenaco27		
3.4.	Remoção de diclofenaco de águas servidas em sistema de tratamento		
biológico	28		
3.5.	Processos oxidativos avançados		
3.5.7	1. Eletro oxidação33		
3.5.2	2. Eletro coagulação35		
3.5.3	B. Reagente de Fenton e eletro Fenton		
3.6.	POAs na degradação de diclofenaco		
3.7.	Ecotoxicidade do diclofenaco e seus subprodutos42		
4. Materiais e métodos44			
4.1.	Reagentes utilizados44		
4.2.	Amostras testadas44		
4.2.1	1. Amostras de solução de diclofenaco44		
4.2.2	2. Amostras de efluente44		
4.3.	Ensaios de degradação46		
4.3.7	1. Materiais utilizados para os ensaios de EO/EC46		
4.3.2	2. Variáveis testadas na degradação do diclofenaco em solução47		
4.3.3 servida	 Ensaios de remoção de DOC e DCF em amostras de águas 50 		

4.4.	Monitoramento do sistema	52
4.4.1	1. Análises Físico-químicas	52
4.4.2	2. Análises de concentração de diclofenaco por Cromatograf	ia
Liquida	a (LC)5	52
4.4.3	3. Voltametria cíclica dos eletrodos de alumínio	53
4.4.4	4. Tratamento dos dados	53
5. Res	sultados e discussão	54
5.1.	Caracterização dos processos de EO/EC	54
5.2.	Ensaios em amostra de solução de diclofenaco	56
5.2.1 diclofer	1. Associação de EO/EC aos POAs químicos – Solução o naco 65	ek
5.3.	Ensaios de degradação em água servida tratada7	' 4
6. Cor	nclusão7	' 9
7. Ref	ferências Bibliográficas:	30

1. Introdução

O interesse sobre os efeitos da presença de fármacos e produtos de higiene e cuidados pessoais (PHCPs) (em inglês Pharmaceutical Personal Care Products, ou PPCPs) e disruptores endócrinos (DEs) (em inglês Endocrine Disruptors – EDs) no meio ambiente cresceu nas últimas décadas (ZWIENER; FRIMMEL, 2000; ARCHER et al., 2017). Esses compostos são considerados potencialmente perigosos, pois são onipresentes, persistentes (ou seja, de difícil degradação), e biologicamente ativos (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2008), podendo causar impacto no meio ambiente e na saúde humana mesmo em baixas concentrações. De acordo com a Agência Ambiental Americana (United States Environmental Protection Agency – USEPA) esses compostos estão incluídos no grupo conhecido como contaminantes de interesse emergente (CIE) (USEPA, 2009), tendo sido reportados em estudos realizados em águas de mananciais, águas subterrâneas, águas cinzas, águas urbanas servidas e até em águas de abastecimento, sendo que as classes de fármacos mais estudados são os antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios não esteroidais, beta-bloqueadores, antidepressivos, antiepiléticos, esteroides e hormônios, reguladores lipídicos, drogas ilícitas, contrastes para diagnósticos por imagem, fragrâncias, filtros solares e repelentes.

Dentre os impactos causados em humanos pela presença de CIEs em águas naturais podem ser citados: desordens no trato reprodutivo de mulheres (síndrome de ovário policístico, puberdade precoce, irregularidades no ciclo menstrual, endometriose e infertilidade) (COSTA et al., 2014), câncer de próstata, mama e até obesidade (WHO, 2012). Em animais, a redução de populações de anfíbios, mamíferos, pássaros e répteis (perda de diversidade biológica) (WHO, 2012), diminuição na eclosão de ovos de peixes (MEMMERT et al., 2013), problemas no sistema reprodutivo de répteis, pássaros e mamíferos bem como a feminização de populações de peixes (EBELE; ABOU-ELWAFA ABDALLAH; HARRAD, 2017; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018) são os efeitos mais relatados.

PHCPs e DEs podem ser introduzidos nas águas servidas através de resíduos líquidos provenientes de banho, lavagem, dejetos humanos ou por disposição inadequada de resíduos de fármacos (USEPA, 2010), entre outras vias tais como uso de fármacos na agropecuária, tratamento ineficiente de efluentes de indústrias

farmacêuticas e disposição inadequada de lodos de estações de tratamento de efluentes (USEPA, 2009).

O anti-inflamatório não-esteroidal de amplo uso denominado diclofenaco (ácido [2-(2,6-Diclorofenil)aminofenil] benzenoacético) (O'NEIL, 2001), é vendido no Brasil nas formas de sal sódico ou potássico (uso interno) bem como na forma de diclofenaco colestiramina (uso tópico) (MEMMERT et al., 2013). Esse composto entrou para a lista de vigilância da União Europeia (EU *Watch List*) (ELLIS, 2008) em 2015 através da Diretiva 2015/495 da Comissão Europeia de Ciências para Políticas Ambientais (CARVALHO et al., 2015), dada a sua presença e impactos potenciais em corpos hídricos.

Portanto, levando-se em conta os impactos potenciais do diclofenaco nos ambientes aquáticos onde é constantemente liberado, bem como sua baixa biodegradabilidade em ambientes naturais, que o torna um poluente pseudo persistente (ACUÑA et al., 2015; TAHERAN et al., 2018), tem-se então a necessidade da remoção efetiva desse composto através de técnicas de tratamento de efluentes. Porém, segundo Tchobanoglous, Burton e Stensel (2003) bem como Ahmed e colaboradores (2017), as estações de tratamento de esgotos (ETEs) convencionais não são planejadas, ou ainda não levam em consideração durante seu processo de dimensionamento, a busca pela remoção de contaminantes de interesse emergente. Concomitantemente, sabendo-se que as águas servidas tratadas são a maior fonte de contaminação por esses compostos (TAHERAN et al., 2018), esses poluentes passam a contaminar corpos hídricos, e consequentemente, os ecossistemas e os consumidores desses recursos.

O levantamento de Ahmed e colaboradores (2017) indicou remoção de diclofenaco nos sistemas de biorreator de leito móvel (MBBR) de 74 a 85% (concentração de entrada entre 0,03 e 2 µg L⁻¹) e em sistemas tipo biorreator de membranas (MBR) de 50%, com concentração de entrada entre 2 e 50 µg L⁻¹. Além das tecnologias de tratamento biológico, estudos realizados utilizando estratégias de tratamento avançado de efluentes através de Processos Oxidativos Avançados (POAs), tais como a oxidação química, a foto oxidação e a eletro oxidação (EO), representam uma alternativa no polimento de águas servidas tratadas para remoção e degradação completa (mineralização) de contaminantes de interesse

emergente que não forem removidos nas etapas de tratamento biológico (TIEDEKEN et al., 2017; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018), incluindo o composto-alvo deste trabalho.

Nesse sentido, buscando avaliar a aplicação da eletro oxidação (EO) no fármaco diclofenaco, Zhao e colaboradores (2009) exploraram os mecanismos de degradação do diclofenaço por EO utilizando-se de eletrodos de diamante dopado de boro (Boron doped diamond - BDD), aplicando-se um potencial elétrico de 4 volts em corrente contínua (V_{cc}), por tempos de aplicação entre 60 e 240 minutos, obtendo resultados de mineralização ,conversão da matéria orgânica em gás carbônico e água, do diclofenaco de 72% na matriz testada, partindo-se de uma solução de 30 mg L⁻¹ de diclofenaco. Plakas e colaboradores (2013) avaliaram a remoção do mesmo fármaco através da combinação do processo de EO com a oxidação química através do reagente de Fenton (RF). Utilizando-se de ânodo de carbono e cátodo de uma mistura de carbono e cloreto férrico a 30% (m/m), o sistema proposto pelos autores gera peróxido de hidrogênio através do cátodo. Os autores, partindo de uma concentração inicial de 65 mg L⁻¹ de diclofenaco e sulfato de sódio a 50 mmol L⁻¹, consideraram que todo o carbono orgânico dissolvido seria proveniente do fármaco em solução. Aplicando-se, portanto, um potencial de 1,5 V_{cc}, alcançaram 54,2 % de remoção de carbono orgânico total e 84,6% de diclofenaco, restando um residual de 10 mg L⁻¹ após 24h de ensaio. Dessa forma, alcançaram a mineralização de parte do carbono orgânico presente na amostra oriundo do diclofenaco, ou seja, levando uma forma de carbono complexa à gás carbônico e água, bem como puderam demostrar a eficácia de remoção do fármaco aliando a eletro oxidação e a oxidação química. Os estudos de Razimi-Nerbin e Pournaghi-Azar (2002) demonstraram o potencial do uso de alumínio, guando dopado com sal de níquel, na EO de hidrazina, bem como Pournaghi-Azar e Habibi-A (2005), ao se utilizarem de alumínio com filme de platina. Ambos os trabalhos ressaltam o baixo custo do alumínio e que o material é adequado para a montagem de eletrodos. Em contrapartida, esses eletrodos são conhecidos por serem utilizados principalmente em processos de eletro coagulação (EC) (COMNINELLIS; CHEN, 2010; TANYOL; OGEDEY; OGUZ, 2018). Ainda assim, o trabalho de Tanyol, Ogedey e Oguz (2018) relata a ocorrência de eletro coagulação no ânodo, juntamente com a eletro oxidação no cátodo (EO/EC), durante estudos utilizando eletrodos de ferro e alumínio, demonstrando o potencial do uso desses materiais na eletro oxidação.

Dessa forma, deve ser considerada a necessidade de remoção do diclofenaco através de processo complementar aos atuais tratamentos convencionais de águas servidas urbanas, de modo a se alcançar concentrações seguras para o descarte desse fármaco nos corpos hídricos. Nesse sentido, esse trabalho busca contribuir para a geração de conhecimento na comparação entre a aplicação da técnica de eletro oxidação combinada com eletro coagulação (EO/EC) utilizando-se de eletrodos de alumínio, aliada a processos oxidativos avançados (POAs), para degradação e mineralização do fármaco com vistas a aplicação desse processo em estações de tratamento de águas servidas urbanas.

Assim, foi delineada a hipótese de que é possível se alcançar a remoção do diclofenaco através da eletro oxidação associada a eletro coagulação utilizando eletrodos de alumínio associada a POAs químicos. Esse sistema poderia ser utilizado como polimento em estações de tratamento de águas servidas urbanas (na etapa de tratamento terciário), de forma a remover o fármaco em questão e garantir maior qualidade à água tratada.

2. Objetivos:

O objetivo desse trabalho foi avaliar a eficiência de remoção do fármaco diclofenaco em águas urbanas servidas tratadas através das técnicas de eletro oxidação e eletro coagulação com eletrodos de alumínio, associada a outros processos oxidativos avançados.

2.1. Objetivos específicos:

Como objetivos específicos dessa pesquisa podem ser citados:

 Comparar as remoções obtidas pelo processo de EO/EC com e sem associação com outros processos oxidativos avançados: Peroxidação – P (peróxido de hidrogênio), eletro *Fenton* – EF (sulfato ferroso) e reagente de *Fenton* – RF, através de análises de diclofenaco e de matéria orgânica (carbono orgânico dissolvido). Avaliar parâmetros que influenciam na eficiência de remoção de matéria orgânica e do fármaco tais como pH, corrente elétrica consumida, tempo de aplicação de potencial e concentração de reagentes necessários para os POAs por peroxidação e *Fenton*.

3. Revisão bibliográfica:

3.1. Contaminantes de interesse emergente

Disruptores endócrinos (DEs), fármacos e produtos de higiene e cuidados pessoais (PHPCs) contêm compostos biologicamente ativos desenvolvidos para tratar humanos e animais. No entanto, esses contaminantes de interesse emergente (CIE) vêm mostrando impactos ambientais negativos por conta de sua presença em águas superficiais, águas subterrâneas, águas servidas urbanas e em águas para fins potáveis. Reconhecer a presença desses compostos no ambiente levou ao desenvolvimento de pesquisas sobre o comportamento, destino, efeitos, toxicidade e métodos potenciais de remoção dessas substâncias dos corpos hídricos (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018). Os CIEs mais estudados são os antibióticos, analgésicos, anti-inflamatórios não esteroidais, betabloqueadores, antidepressivos, antiepiléticos, esteroides, hormônios, reguladores lipídicos, drogas ilícitas, contrastes para diagnósticos por imagem, fragrâncias, filtros solares e repelentes (ELLIS, 2008; AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2014; SZYMONIK; LACH; MALIŃSKA, 2017).

A excreção humana introduz fármacos não metabolizados em águas urbanas servidas que, juntamente com destinação incorreta de resíduos, lixiviados de aterro bem como de efluentes industriais, contaminam corpos hídricos (BARBOSA et al., 2016; ARCHER et al., 2017). Ainda assim, os CIE vêm sendo reportados em concentrações baixas nos ambientes aquáticos (em faixas de concentração que variam entre ng L⁻¹ e µg L⁻¹), de forma que ainda não se tem claramente quais são os níveis em que sua presença no ambiente pode promover efeitos fisiológicos indesejados nos diferentes organismos presentes nos ecossistemas contaminados. Por conta dessas baixas concentrações e do tipo de poluentes, CIE também são conhecidos por micropoluentes orgânicos (BARBOSA et al., 2016; ARCHER et al.,

2017), carregando ainda características, tais como onipresença e pseudo persistência (ACUÑA et al., 2015; TAHERAN et al., 2018), ou seja, sua degradação é apenas parcial (de difícil mineralização).

3.2. Watch list da União Europeia e o diclofenaco

De acordo com as diretivas 2008/105/EC e 2013/39/EU da Comissão Europeia de Ciências para Políticas Ambientais que tratam da qualidade da água e preservação ambiental, são necessários mecanismos para prover informações de monitoramento sobre as concentrações de potenciais substâncias poluentes em ambientes aquáticos, incluindo-se os CIE, de forma a aumentar a proteção de corpos hídricos e a saúde humana. Um desses mecanismos envolveu a geração de uma lista de vigilância (em inglês *Watch list*) com um número limitado de substâncias que foram monitoradas por um período de 4 anos a fim de se aumentar o conhecimento sobre a sua frequência e os seus riscos na União Europeia (CARVALHO et al., 2015).

O composto diclofenaco, cujo consumo anual é de 1443 ± 58 toneladas no mundo (LONAPPAN et al., 2016), foi um dos 3 compostos incluídos na primeira lista de vigilância determinada pela União Europeia através da Diretiva 2015/495, de forma a se conhecerem os seus riscos associados bem como determinar medidas de redução desses riscos (CARVALHO et al., 2015; DECISÃO DE EXECUÇÃO (UE) 2015/495 DA COMISSÃO DE 20 DE MARÇO, 2015; TIEDEKEN et al., 2017). Após a análise de 6698 amostras, de 25 países da União Europeia ao longo de 3 anos de pesquisas, o composto foi identificado em corpos d'água na faixa de concentração entre 27 e 47 ng L⁻¹, dentro dos pontos monitorados na EU, sendo portanto, recomendado para ser removido da referida lista de vigilância em maio de 2018 através do relatório técnico (*Technical Report*) EUR 29173 (LOOS et al., 2018b), pois já haviam dados suficientes para entender seus impactos potenciais, juntamente com outros 4 compostos. Ainda assim, o diclofenaco continua sendo um composto monitorado e utilizado em estudos de remoção de fármacos em pesquisas dentro e fora da União Europeia.

3.3. Características do diclofenaco

O diclofenaco (Figura 1) é um anti-inflamatório não-esteroidal de amplo uso que é vendido no Brasil nas formas de sal sódico ou potássico (uso interno) ou forma de diclofenaco colestiramina (uso tópico) (MEMMERT et al., 2013).

Figura 1 Estrutura química do diclofenaco.



Fonte: O'neil, 2001.

Segundo levantamento realizado por Vieno e Sillanpãã (2014), o diclofenaco sofre uma biotransformação completa pelo corpo humano após a ingestão. Já o produto de uso tópico é adsorvido pela pele a não mais do que 7%, sendo que o restante ou fica aderido às roupas ou é lavado durante o banho. Os autores citam, ainda, que menos de 1% do diclofenaco ingerido é excretado na forma não metabolizada, sendo que os metabólitos mais frequentemente encontrados são o ácido glucoronídico, glucoronídeos e sulfatos conjugados de diclofenaco.

A Tabela 1 traz algumas das propriedades físico-químicas do diclofenaco de sódio.

-	
Fórmula molecular	$C_{14}H_{10}CI_2NNaO_2$
Massa molecular (g mol ⁻¹)	318
Solubilidade em água	2,42 mg mL ⁻¹
pK _{ow}	0,57
pKa	4,15
Log K _{oc}	2,66
Constante de Henry (atm m ³ mol ⁻¹)	4,75 x 10 ⁻¹²

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do diclofenaco de sódio, em meio neutro, a temperatura de 25 °C.

Legenda: pK_{ow}: coeficiente de partição octanol-água; pKa: constante de dissociação ácida; Log K_{oc}: Coeficiente de partição carbono orgânico-água. Fonte: Fan et al (2014); Dong et al. (2016).

O coeficiente de partição octanol-água - pK_{ow}, indica que o composto é polar o que corrobora com o dado de saturação em água, indicando que o sal sódico do diclofenaco é solúvel em água. A constante de Henry por sua vez demonstra que o composto apresenta baixa volatilidade.

Os trabalhos de Brillas e colaboradores (2010) e Mussa e colaboradores (2017) buscaram avaliar o efeito do pH na eletro oxidação do diclofenaco, utilizando eletrodos de diamante dopado de boro (BDD), identificando que nas faixas de pH entre 3 e 4 houve maior degradação influenciada pelo estado protonado do fármaco. Já os trabalhos de Fan e colaboradores (2014) e de Vieno e Sillanpãã (2014) avaliaram o potencial do diclofenaco em ser adsorvido no lodo de estações de tratamento, segundo seu coeficiente de partição carbono orgânico-água - log K_{oc}, demonstrando a capacidade do diclofenaco de ser adsorvido em sólidos orgânicos, identificando que de 8 a 35% do fármaco pode ser retido por sorção, em meio neutro e temperatura ambiente, ao lodo biológico.

3.4. Remoção de diclofenaco de águas servidas em sistema de tratamento biológico

O diclofenaco apresentou-se, dentre uma lista de 73 fármacos, como o oitavo colocado em concentração por habitante em efluente secundário de estações de tratamento de águas residuárias da União Europeia (240 mg habitante⁻¹). Esse

fármaco tem sido quantificado em águas servidas brutas (não tratadas) variando entre 0,069 a 1,5 μ g L⁻¹ e 0,058 a 0,599 μ g L⁻¹ em águas servidas tratadas (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2014). Em estudos no cenário brasileiro foram encontradas concentrações de diclofenaco em águas urbanas servidas nas concentrações entre 0,007 e 2,3 μ g L⁻¹ e em águas superficiais entre 0,01 e 6,0 μ g L⁻¹ (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; BARROS; SCHMIDT; AQUINO, 2018; PASQUINI, 2018).

Pesquisas demonstram que diferentes configurações de Sistemas de Tratamento de Águas Servidas (STAS) biológicos, tanto aeróbios como lodos ativados e biorreatores de membranas (FAN et al., 2014; VIENO; SILLANPÄÄ, 2014; OZDEMIR et al., 2015), quanto sistemas anaeróbios de fluxo ascendente (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; VIENO; SILLANPÄÄ, 2014) e até sistemas de *wetlands* construídos (AQUINO; BRANDT; CHERNICHARO, 2013; AHMED et al., 2017) já reportaram capacidade de remoção de diclofenaco, quando em condições de meio neutro e temperatura ambiente e concentrações afluentes de diclofenaco não superiores a 100 μg L⁻¹ (TIEDEKEN et al., 2017).

No entanto, há fatores que podem interferir na remoção do diclofenaco em sistemas biológicos. Sistemas aeróbios de tratamento por lodos ativados que apresentaram remoção do fármaco operaram com tempo de detenção hidráulica (TDH) superior a 1,2 dias, sendo que o foi ideal de 2 a 3,5 dias, bem como com concentração de sólidos suspensos no licor misto de 2 a 4 g L⁻¹ (superior a 5,0 g L⁻ ¹ para biorreatores de membrana - MBR). Outro fator que pode interferir na remoção biológica do diclofenaco em sistema aeróbio é que o tempo de retenção de sólidos deve ser superior a 60 dias. Tanto o elevado tempo de detenção hidráulica quanto a alta concentração de sólidos no licor misto em sistema aeróbio operam em conjunto para garantir a formação de biomassa capaz de degradar fármacos recalcitrantes bem como aumentar o tempo de contato entre essa biomassa e o diclofenaco (ZHANG et al., 2008; LIU et al., 2011; FAN et al., 2014; VIENO; SILLANPÄÄ, 2014). O elevado tempo de retenção de sólidos também pode propiciar a ocorrência de adsorção do fármaco no lodo da estação aeróbia entre 8 a 38,5% (FAN et al., 2014; VIENO; SILLANPÄÄ, 2014). Da mesma forma, Alvarino e colaboradores (2016) trabalhando em uma unidade de tratamento de bancada dotado de uma etapa anaeróbica (reator anaeróbico de fluxo ascendente) seguida de uma etapa aeróbica (biorreator por membranas), alcançou pouco mais de 30% de remoção de diclofenaco operando com tempo de detenção hidráulica de 12 h na etapa anaeróbica seguida de 5 h na etapa aeróbica e sólidos suspensos voláteis de 30 g L⁻¹ na etapa anaeróbica e 5~7 g L⁻¹ na etapa aeróbica, a 20~22 °C de temperatura.

Como impacto do diclofenaco em estações de tratamento de esgotos (ETE) biológicas, Ozdemir e colaboradores (2015) identificaram que o diclofenaco na concentração de 1 µg L⁻¹ em sistemas de lodos ativados com nitrificação, com baixos tempo de retenção de sólidos, perdem a eficiência de nitrificação em aproximadamente 30%. Complementarmente, a adição de carvão ativado ao tratamento, quando adicionado ao tanque de aeração na etapa secundária, pode elevar a capacidade de remoção do composto dos tratamentos por lodos ativados para 96%, devido a adsorção do fármaco no carvão ativado (VIENO; SILLANPÄÄ, 2014; ARCHER et al., 2017).

Da mesma forma, a biodegradação do diclofenaco pode gerar subprodutos do tipo glucoronídeo, nome genérico para compostos formados como metabólitos de vários tipos de fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos quando ligados a ácido glucorônico (C₆H₁₀O₇) (HOMEOSTASIS, 2003; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2014), o que denota que a redução direta da concentração de diclofenaco em sistemas de tratamento convencionais não representa necessariamente sua mineralização (redução a compostos elementares como gás carbônico e água), mas sim a conversão a outros compostos conjugados. Baixas taxas de remoção biológica ou até negativas também podem ser consequência da desconjugação do diclofenaco das ligações com glucoronídeos e com grupos sulfatados, que disponibilizam o diclofenaco novamente em fase líquida e resultam em um aumento na concentração do composto no efluente tratado (VIENO; SILLANPÄÄ, 2014).

3.5. Processos oxidativos avançados

Processos oxidativos avançados (POAs) são aqueles que utilizam espécies químicas reativas de oxigênio ou de radicais livres a fim de se degradar poluentes ou compostos orgânicos a moléculas mais simples ou não tóxicas (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018). Espécies químicas do tipo radicais livres são átomos ou moléculas contendo ao menos um elétron não pareado tal como o radical hidroxila (HO[•]) ou oxigênio ativado (O₂^{•-}). Esses radicais possuem características de serem oxidantes fortes, altamente reativos e pouco seletivos, capazes de reagir com uma ampla gama de compostos orgânicos, apresentando grande potencial para degradar contaminantes orgânicos (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).

Devido à grande quantidade de trabalhos comparando técnicas de tratamento para remoção de CIEs através de POAs, Kanakaraju, Glass e Oelgemoller (2018) separaram os principais tipos de POAs utilizados para degradação de compostos orgânicos em meio aquoso em 3 tipos (Figura 2): i) aqueles que se utilizam de alguma fonte de luz (natural ou artificial), classificando-os como processos fotoquímicos; ii) os não utilizam fontes de luz como processos não-fotoquímicos e; iii) aqueles que misturam os processos fotoquímicos e não fotoquímicos, sendo denominados processos híbridos.



Figura 2: Tipos de processos oxidativos avançados (POAs).

Fonte: Adaptado de Kanakaraju; Glass; Oelgemoller (2018).

Os mecanismos de atuação dos POAs podem ser por processos diretos ou indiretos, em sistemas homogêneos ou heterogêneos. Nos processo diretos (Reação 1), as espécies oxidantes são introduzidas no meio de tratamento de forma a reagir diretamente e degradar a matéria orgânica, tais como nos processos por

Fenton, ozonização e peroxidação (adição de peróxido de hidrogênio) (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).

Ozonização
$$(O_3)$$

 ou + Matéria orgânica = $\begin{array}{c} CO_2 \\ + \end{array}$
Peróxido de Hidrogênio Outros compostos
 (H_2O_2) (Reacão 1)

Processos indiretos (Reação 2) ocorrem quando as espécies oxidantes são geradas dentro no meio de tratamento por uma fonte de energia, tais como os métodos por radiação ultra violeta (UV) ou eletro oxidação, que por sua vez irão atuar sobre a matéria orgânica poluente (BARRERA-DÍAZ, 2014; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).



Em sistemas homogêneos, não é possível diferenciar o meio e os agentes que atuarão para geração de radicais HO[•]. Já os sistemas onde se utilizam catalisadores em fase sólida como, por exemplo, o dióxido de titânio, são chamados de processos heterogêneos (BARRERA-DÍAZ, 2014; BELVER et al., 2018).

Reações do radical HO[•] com contaminantes orgânicos podem se dar por: i) abstração de hidrogênio que eventualmente esteja ligado com algum carbono, ou mesmo de uma hidroxila da cadeia do composto; ii) interações entre radicais do contaminante e o HO[•]; iii) ou ainda por transferência de elétron que promoverá a oxidação do composto, podendo chegar até a mineralização, que levará a formação de CO₂, água e ácidos orgânicos de baixo peso molecular (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).

As principais vantagens da utilização de POAs no tratamento de águas residuárias são a capacidade de mineralização de poluentes de difícil degradação (recalcitrantes) e promoção da detoxificação de águas residuárias, evitando a transferência de fase de poluentes (PRIETO-RODRÍGUEZ et al., 2013; BARRERA-DÍAZ, 2014). Por outro lado, o consumo elevado de energia elétrica e/ou reagentes,

bem como fato de serem pouco seletivos e difíceis de serem controlados mostramse como principais desvantagens dessa aplicação no tratamento de águas residuárias (PRIETO-RODRÍGUEZ et al., 2013; BARRERA-DÍAZ, 2014).

POAs podem ser combinados para se alcançar altas eficiências na remoção de poluentes, melhor qualidade do efluente tratado final com um melhor custobenefício. Esses tratamentos podem tanto combinar diferentes tipos de POAs bem como POAs com processos já estabelecidos, como tratamentos biológicos ou físico-químicos, sempre levando-se em consideração o tipo de poluente e sua persistência, a concentração do composto e a qualidade que se deseja atingir no efluente tratado final (BARRERA-DÍAZ, 2014). Rosal e colaboradores (2010) avaliaram a remoção de 40 fármacos, incluindo o diclofenaco, através de ozonização como processo complementar ao tratamento biológico em uma estação de tratamento de águas servidas urbanas na Espanha. O estudo concluiu que a estação tinha eficiência de remoção de diclofenaco de 5% na fase biológica e, alcançou remoção de mais de 99% após a ozonização a doses de 50 µmol L⁻¹ de ozônio por mol do fármaco, sendo que a concentração de saída da estação era de 0,22 µg L⁻¹ de diclofenaco.

3.5.1. Eletro oxidação

Estudos de eletro oxidação (EO) vem sendo realizados desde os anos de 1990 (BARRERA-DÍAZ, 2014), sendo que o principal mecanismo de atuação por esses POAs é a degradação indireta dos compostos orgânicos através da formação eletroquímica de radicais hidroxila (HO[•]). Esse radical tem potencial de degradação de compostos orgânicos recalcitrantes (Representado pela letra R na Reação 3), para tratamento de efluentes contendo uma ampla faixa de demanda química de oxigênio (DQO entre 10 e 10.000 mg L⁻¹) (COMNINELLIS; CHEN, 2010; SIRÉS; BRILLAS, 2012; BARRERA-DÍAZ, 2014). Segundo Síres e Brillas (2012) a oxidação eletroquímica, frequentemente chamada de oxidação anódica, se encontra entre as técnicas eletroquímicas mais conhecidas de tratamento de efluentes.

 $HO^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$ (Reação 3)

Fonte: Adaptado de Kanakaraju; Glass; Oelgemoller (2018).

O potencial padrão necessário para desenvolver o radical HO[•] é de 2,8 V(corrente contínua – cc), em meio neutro a 25°C, utilizando-se eletrodos de platina. Como os eletrodos de diamante dopado com boro (BDD) apresentam um potencial para geração de oxigênio de 2,3 a 2,7 V_{cc} *vs* SCE, se apresentam como os mais recomendados para as aplicações de eletro oxidação em águas e águas residuárias (COMNINELLIS; CHEN, 2010; BARRERA-DÍAZ, 2014), e acabam sendo os mais estudados para a aplicação em processos oxidativos avançados por EO (CHAPLIN, 2018). Embora sejam eletrodos extremamente estáveis sob polarização anódica, apresentam ainda limitações em sua aplicação, pois sofrem delaminação do filme de diamante nanocristalino conforme são utilizados, dificultando também a sua aplicação em longo prazo e em larga escala (CHAPLIN, 2018). Outros eletrodos comumente utilizados nos processos de EO, seguidos de seus potenciais de geração de oxigênio são: Platina - 1,3 V_{cc}; Grafite – 1,7 V_{cc}; Titânio – 2,7 V_{cc} (BARRERA-DÍAZ, 2014).

Os eletrodos de alumínio, normalmente utilizados para as aplicações de eletro coagulação e eletro flotação apresentam custo mais baixo e se mostram como alternativa para a aplicação de eletro oxidação (COMNINELLIS; CHEN, 2010; BARRERA-DÍAZ, 2014). Eletrodos de alumínio foram utilizados para EO depois de dopados com pentacianonitrosilferrato de níquel por Razmi-Nerbin e Pournaghi-Azar (2002) para eletro catálise de hidrazina; também foram modificados com platina por Pournaghi-Azar e Habibi-A (2005) para eletro oxidação de metanol, ambos apresentando resultados de mineralização dos compostos-alvo.

Pournaghi-Azar e Habibi-A (2005), ao avaliar um voltamograma cíclico de um eletrodo de alumínio polido em uma solução 0,5 mol L⁻¹ de tampão fosfato (pH = 7), varrendo entre -1,5 e 1,5 Volts de potencial (V) (Figura 3), identificaram que após o primeiro ciclo (1), forma-se uma camada de óxido de alumínio que protege os eletrodos de sofrer desgaste durante as sucessivas varreduras (2).

Figura 3: Voltamograma cíclico de um eletrodo de alumínio polido em uma solução 0,5 mol L⁻¹ de tampão fosfato (pH = 7), varrendo-se entre -1,5 e 1,5 V de potencial.



Fonte: Pournaghi-Azar & Habibi-A, 2005.

3.5.2. Eletro coagulação

Coagulação é o processo físico-químico convencional de separação de coloides e sólidos em suspensão através da adição de agentes coagulantes, como os cátions Fe³⁺ ou Al³⁺. Efeito similar pode ser obtido através da eletro coagulação, onde as espécies metálicas serão adicionadas às águas servidas através de aplicação de potencial suficiente para dissolver o ânodo na solução. Para isso são normalmente utilizados eletrodos de alumínio ou ferro (aço inox) (SIRÉS; BRILLAS, 2012; BARRERA-DÍAZ; BALDERAS-HERNÁNDEZ; BILYEU, 2018).

Uma das vantagem da eletro coagulação é a produção *in situ* dos coagulantes, o que torna o processo de coagulação mais eficaz. Como consequência, não requer a sobredosagem de coagulantes e gera-se um volume menor de lodo no processo de tratamento. Porém, para que aconteça a oxidação dos eletrodos, e consequente transferência de íons metálicos dos eletrodos para a solução, é comum a aplicação de potenciais superiores a 20 V_{cc} (ÖZTÜRK et al., 2019). Com isso, tem-se um

desgaste dos eletrodos por dissolução anódica e a necessidade mais frequente de substituição deles para manutenção do processo.

Assim, o que diferencia os processos de eletro coagulação (EC) da eletro oxidação (EO) é o tipo de eletrodo utilizado associado ao potencial de trabalho aplicado no sistema (Figura 4). Tipicamente, para os processos de EO, utiliza-se eletrodos de materiais mais inertes e que possuam maior potencial de geração de radicais hidroxila no ânodo, como o titânio ou a platina, normalmente dopados com óxidos metálicos (por exemplo o óxido de rutênio ou óxido de chumbo), sendo usual a aplicação de 1 a 3 V_{cc}, podendo chegar até 10 V_{cc} (MUSSA et al., 2017). Dessa forma, os eletrodos se desgastam pouco durante a geração de radicais ativos (COMNINELLIS; CHEN, 2010; BARRERA-DÍAZ, 2014).

Figura 4: Esquema de características dos processos de eletro oxidação e eletro coagulação.



Fonte: Autoral (2019).

Ainda que o potencial elétrico aplicado para os processos de eletro oxidação seja inferior àquele tipicamente aplicado na eletro coagulação, durante o uso de eletrodos contendo ferro ou alumínio para tratamento de águas pode ocorrer EC. Isso se dá devido a transferência de íons Al³⁺ para a solução na zona do ânodo, levando à consequente formação de hidróxido de alumínio e elevação do pH da
solução, juntamente com uma perda de H₂ na zona do cátodo (Figura 5) (MOUEDHEN et al., 2008; BARRERA-DÍAZ; BALDERAS-HERNÁNDEZ; BILYEU, 2018).





Fonte: Adaptado de Barrera-Díaz, Balderas-Hernández; Bilyeu (2018).

No que tange a eficiência de atuação conjunta da eletro coagulação e da eletro oxidação na degradação de compostos orgânicos, Özturk e colaboradores (2019), após 180 minutos de aplicação de potencial elétrico suficiente para consumir até 2A de corrente elétrica, alcançaram remoções de fenol em solução aquosa, utilizando-se de eletrodos de titânio e platina associados hora a eletrodos de aço e hora a eletrodos de alumínio, aplicando potenciais positivos e negativos em ambos os conjuntos (Fe-Ti/Pt-Ti/Pt-Fe ou Al-Ti/Pt-Ti/Pt-Al, no esquema cátodo-ânodocátodo-ânodo). Dessa forma, foi possível alcançar 98% de remoção com o uso dos eletrodos de aço e 83,3% com eletrodos de alumínio, partindo-se de uma concentração de 50 mg L⁻¹ de fenol. Ghatak (2014) avaliou a remoção de diclofenaco de sódio em solução aquosa combinando um eletrodo de platina (ânodo) e um eletrodo de aço inox (cátodo). Após a aplicação de 6V_{cc} de potencial elétrico, alcançou-se 84% de mineralização de matéria orgânica (DQO) no processo combinado contra apenas 48% durante a eletro oxidação com eletrodo de platina, demonstrando o potencial de associação das técnicas de tratamento EC e EO.

3.5.3. Reagente de Fenton e eletro Fenton

Considerado um dos agentes mais comuns para a oxidação de matéria orgânica em água (TEODOSIU et al., 2018), o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) fornece oxigênio molecular para o meio aquoso, que por sua vez atua diretamente na degradação de radicais orgânicos, levando-os a mineralização (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018), bem como pode ser combinado com um catalisador metálico para potencializar sua ação na degradação de compostos orgânicos como, por exemplo, com sulfato ferroso em meio ácido (ROCHA et al., 2009). O Reagente de *Fenton* se baseia no uso da mistura de Fe²⁺ e peróxido de hidrogênio em um meio ácido, gerando radicais HO[•] (Reação 4), sendo identificado como um processo efetivo da degradação de compostos recalcitrantes (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^{\bullet}$$
 (Reação 4)

Quando ocorre a geração de peróxido de hidrogênio como produto da eletrólise da água (Reação 5), na presença de íons Fe²⁺ em solução, esse processo é chamado de Eletro *Fenton* (ROCHA et al., 2009; PLAKAS et al., 2013).

$$H_2O + e^- \rightarrow H^+ + OH^- + e^-$$

 $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ (Reação 5)
Fonte: Adaptado de Síres e Brillas (2012)

Dentre as alternativas eletroquímicas de tratamento, o Eletro *Fenton* é mais atraente pois permite uma contínua "eletro regeneração" dos reagentes pela formação eletroquímica de peróxido de hidrogênio, bem como pela redução catódica do Fe³⁺ (Reação 6), aumentando a eficiência do processo de degradação e reduzindo a necessidade de adição de reagentes (SIRÉS; BRILLAS, 2012).

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$
. (Reação 6)

Fonte: Adaptado de Síres e Brillas (2012)

No entanto, o uso do reagente de *Fenton* para tratamento de águas residuárias apresenta as desvantagens necessitar de ajuste de pH para um meio ácido (pH normalmente entre 3 e 5) (KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018), bem

como há geração de um resíduo secundário (lodo) contendo elevadas concentrações de ferro (BARBOSA et al., 2016) e que necessitará de classificação e destinação adequada, segundo a Norma ABNT NBR 10004.

3.6. POAs na degradação de diclofenaco

Processos de degradação forçada de fármacos por POAs têm sido amplamente estudados devido ao seu potencial de remoção e mineralização desses poluentes (SHINDE et al., 2013). O diclofenaco (DCF) faz parte do grupo de fármacos pesquisados, sendo que a Tabela 2 sumariza dados de eficiência de sua degradação por POAs não fotoquímicos, incluindo concentração inicial de DCF e formas de monitoramento do processo.

Os estudos de remoção de DCF mostrados na Tabela 2 foram realizados tanto com soluções de diclofenaco em água quanto com efluente real. Foram compiladas as relações entre a concentração inicial do fármaco e a quantidade de energia e/ou reagentes necessária para atingir a degradação máxima, bem como se foi realizado o monitoramento da degradação direta do diclofenaco por cromatografia líquida (LC) ou cromatografia gasosa (CG), ou de forma indireta, através da mineralização da matéria orgânica através da demanda química de oxigênio (DQO) ou do carbono orgânico total (TOC). Tabela 2: POAs não fotoquímicos químicos aplicados para degradação de diclofenaco em meio aquoso (DQO: Demanda química de oxigênio; TOC: Carbono orgânico total; LC: Cromatografia líquida; CG: Cromatografia gasosa).

POAs Não Fotoquímicos	[DCF] _{inicial} mg L ⁻¹	Conversão de DCF (%)	Monito- ramento	Autores
H ₂ O ₂ e/ou O ₃	0,05 ~ 0,2	22 ~ 99	DQO / CG, DQO e TOC.	ZWIENER; FRIMMEL (2000); COELHO et al. (2009)
Catálise H2O2/O3 + MnO4 ⁻ /Fe	0,03 ~ 29,6	22 ~ 84	Apenas LC / LC e TOC	NEVES et al. (2012); CHENG et al. (2015); CHONG et al. (2017); GAO et al. (2017)
Eletro oxidação (Grafeno) + O ₃	10	> 90	LC e TOC	HUANG et al. (2017)
Eletro oxidação (Pt) + H ₂ O ₂ / <i>Fenton</i>	200	98 ~ 99	LC e DQO	ROCHA et al. (2009)
Eletro oxidação (Pt) + Eletro coagulação (Al+inox)	50	49 ~ 89	Apenas DQO	GHATAK (2014)
Eletro oxidação (Grafeno) + Pd / Fe / PVC / Al	20 ~ 100	40 ~ 92	LC e TOC	TABESHNIA et al. (2010); YANG et al. (2011); GUSSEME et al. (2012); PLAKAS et al. (2013); YU et al. (2013); FARIA et al. (2017); MUSSA et al. (2017)
Eletro oxidação (Diamante dopado de boro / Pt / Ta+PbO ₂)	30 ~ 175	80 ~ > 99	LC e TOC / CG e TOC / LC e DQO	ZHAO et al., 2009; BRILLAS et al., 2010; VEDENYAPINA et al., 2013; CORIA; NAVA; CARREÑO, 2014; SIFUNA et al., 2016; JI, 2017

Fonte: Autoral (2019)

Os estudos de eletro oxidação de diclofenaco em amostra de água enriquecida em ambiente de laboratório realizados por Zhao e colaboradores (2009), utilizando eletrodos de BDD e aplicando 4V_{cc} por 240 minutos, identificaram rotas de degradação por quebra da ligação C-N (Carbono-Nitrogênio) através da desaminação por oxidação ocasionada por intermediários hidroxilados. Os compostos 2,6-diclorobenzenamina (ou 2,6-dicloroanilina) somado ao ácido 2(2-hidroxifenil) acético e ao 1-(2,6-diclorociclohexa-2,4-dienil)indolin-2-umsão os principais subprodutos de degradação do diclofenaco descritos pelos autores. Como consequência, há a formação de diversos ácidos orgânicos, como o ácido benzoico, e compostos originários da quebra entre os dois anéis benzênicos nas ligações entre os carbonos, causados por hidroxilação, como ácido oxálico e ácido málico, por exemplo (Figura 6).



Fonte: Adaptado de Zhao et al; (2009) e Brillas et al (2010).

Os trabalhos de investigação da degradação de diclofenaco por eletro oxidação realizados por Brillas e colaboradores (2010) utilizando eletrodos de BDD, bem como por Cheng, Yan e Zhang (2016) com eletrodos de grafeno, Aguilar-Lira e colaboradores (2017) e Mussa e colaboradores (2017) utilizando eletrodos de grafite, identificaram rotas de degradação do DCF similares, além de identificarem subprodutos análogos. No entanto, as investigações de Plakas e colaboradores (2013) e Vedenyapina e colaboradores (2013) assumiram a ocorrência dos processos de desaminação e hidroxilação, bem como presumiram a formação dos subprodutos citados, com base em seus resultados e comparando-os com as literaturas consultadas. Rotas de degradação e subprodutos similares também foram identificados por Coelho e colaboradores (2009) utilizando ozônio e Michael

e colaboradores (2014) utilizando foto-sono-catálise. Zhao e seus colaboradores (2009) indicaram que os subprodutos identificados se degradaram em um período de até 4 horas após sua formação. Dessa forma os autores determinaram que os subprodutos obtidos eram instáveis e de difícil quantificação.

Tanto Brillas e colaboradores (2010) quanto Mussa e colaboradores (2017) definiram a reação de degradação do diclofenaco por eletro oxidação como sendo de pseudo primeira-ordem. Os autores atribuem a limitação da degradação do fármaco à disponibilidade de radicais oxidantes (HO[•]), que seriam consumidos tanto na degradação direta do fármaco, quanto nas reações colaterais de degradação dos subprodutos gerados.

Todos os trabalhos monitoraram a remoção de matéria orgânica de forma a relacionar esse parâmetro com a mineralização do fármaco, ainda que os trabalhos estudados não tenham utilizado das mesmas concentrações iniciais de diclofenaco nem a mesma relação de dosagem de reagentes e/ou energia que levaram os autores aos resultados de mineralização encontrados. Ou seja, mesmo utilizando técnicas de degradação diferentes, os mesmos subprodutos foram obtidos. Dessa forma pode-se entender que a rota de degradação indicada é a mais provável de ocorrer em processos oxidativos avançados para a degradação do diclofenaco, gerando por consequência, subprodutos análogos aos já descritos pela literatura pesquisada.

3.7. Ecotoxicidade do diclofenaco e seus subprodutos

Testes de ecotoxicidade crônica indicam o potencial do diclofenaco em causar a diminuição na viabilidade e eclosão de ovos de peixes das espécies *Danio rerio* e *Oncorhynchus myskis* em estágios iniciais da vida (neonatos) a partir de 3200 µg L⁻¹, bem como a imobilização de micro crustáceos da espécie *Daphnia magna* (Tabela 3). Ao se comparar as concentrações já encontradas do diclofenaco em águas superficiais, dentro do cenário brasileiro, com o valor do CENO (concentração de efeito não observado) obtido nos ensaios com *D. magna* apresentados na Tabela 3, pode-se verificar os impactos potenciais do diclofenaco nas concentrações relatadas nos corpos d'água brasileiros. Por outro lado, Chistou e colaboradores (2017) avaliaram a aplicação de água residuária tratada contendo

diclofenaco em uma plantação de tomates via irrigação do solo. Embora o fármaco tenha sido o segundo composto que mais se acumulou nos frutos após 3 anos de aplicação, os testes de toxicidade indicaram riscos mínimos ao consumo humano dos frutos produzidos.

Tabela 3: Efeitos ecotoxicológicos do diclofenaco em formas de vida aquática. (PRASKOVA et al., 2011; MEMMERT et al., 2013; DINIZ et al., 2015; LIU et al.,

	Durania	Organismos	0	
	D. rerio	O. myskis	D. magna	
Concentração de efeito não observado - CENO	1,0 mg L ⁻¹	320 µg L ⁻¹	5 µg L ⁻¹	
Concentração de efeito observado - CEO	1,5 mg L ⁻¹	1084 µg L ⁻¹	50 µg L ⁻¹	
Dose letal para 50% da população - CL ₅₀	Juvenis: 166,6 ± 9,8 mg L ⁻¹ ; Embriões: 6,11 ± 2,48 mg L ⁻¹ .	Não apresenta.	480 µg L⁻¹.	
Outros efeitos relatados	Entre 1 e 2 mg L ⁻¹ de incubação; 3200 na eclosão de ovos	- Atraso no tempo μg L ⁻¹ - Diminuição s e sobrevivência.	Afeta brânquias e rins em ensaios crônicos.	

2017)

Fonte: Autoral (2019).

Os trabalhos de Zhao e colaboradores (2009) e Yu e colaboradores (2013) avaliaram a ecotoxicidade aguda do diclofenaco e seus subprodutos através da redução de bioluminescência em bactérias da espécie *Vibrio fischeri*, da mesma forma que Rizzo e colaboradores (2009) e Michael e colaboradores (2014) avaliaram o efeito crônica da exposição a 2,5 mg L⁻¹ de diclofenaco e seus subprodutos na mobilidade de micro crustáceos da espécie *Daphnia magna*. Os autores concordam que os subprodutos apresentam maior ecotoxicidade do que o composto inicial, da mesma forma que não sabem identificar quais dos subprodutos poderiam ser os principais responsáveis por esse efeito atribuindo, portanto, essa toxicidade ao conjunto de subprodutos encontrados.

4. Materiais e métodos

4.1. Reagentes utilizados

Para preparo das amostras de solução de diclofenaco, utilizou-se água ultrapura (resistividade 18 MΩ cm⁻¹; marca Gehaka, modelo MS2000); sulfato de sódio 99% e acetato de amônio 98%, (marca Dinâmica). O fármaco diclofenaco de sódio em pó (marca Embrafarma) foi utilizado para fortificação das amostras e preparação das soluções em testes preliminares. Padrão de diclofenaco marca Sigma-Aldrich também foi utilizado nos ensaios e no preparo das curvas de calibração para quantificação do composto.

Para os ensaios comparativos entre EO/EC e a peroxidação, reagente de *Fenton* e eletro *Fenton* utilizou-se sulfato ferroso Merck, pureza 99%, peróxido de hidrogênio 30% (v/v), hidróxido de sódio 99% e Ácido Sulfúrico 98%, marca Dinâmica.

Nas análises cromatográficas utilizou-se etanol, acetonitrila e acetato de amônio, todos com grau HPLC da marca J.T. Baker.

4.2. Amostras testadas.

4.2.1. Amostras de solução de diclofenaco.

Foram preparadas amostras de diclofenaco em solução, na presença e ausência de eletrólitos bem como em meio tamponado em pH = 4,5 com acetato de amônio para os testes preliminares de degradação do fármaco. Assim, pode-se avaliar se a presença desses compostos poderia ou não afetar os processos de tratamento realizados.

4.2.2. Amostras de efluente

Foi utilizada água urbana servida tratada provenientes da ETE Jesus Netto (SABESP) como amostras para os ensaios de degradação de diclofenaco. A estação, localizada à Rua do Manifesto, 1255 - São Paulo, foi inaugurada em 1935

e trata 200 m³ h⁻¹ de águas servidas (SABESP, 2010), bem como fornece água de reuso (água servida tratada).

O sistema da ETE Jesus Netto é composto por etapas primárias de tratamento para separações físicas, duas etapas secundárias – uma por reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA) seguida de filtros biológicos aerados e outra por lodos ativados por aeração prolongada – finalizando com um tratamento terciário composto por clarificação físico-química (coagulação, floculação, decantação), filtração e desinfecção, como pode ser observado na Figura 7. As amostras de águas servidas tratadas (AST) apresentam DQO tipicamente inferior a 50 mg L⁻¹, DBO_{5,20} inferior 10 mg L⁻¹ e pH entre 6,0 e 8,0. Essa água é fornecida pela SABESP como água de reuso. A essas amostras também se adicionou diclofenaco para os ensaios de degradação.

Figura 7: Fluxograma representativo do processo de tratamento da ETE Jesus Netto.



Fonte: SABESP (2010).

4.3. Ensaios de degradação.

4.3.1. Materiais utilizados para os ensaios de EO/EC.

Para os ensaios eletroquímicos foi utilizado equipamento de eletrólise de bancada (marca AQUALISE, Acquasystem Laboratório), composto por fonte retificadora e eletrodos de alumínio como cátodo e ânodo, ambos com área útil de 31,5 cm². Os testes foram realizados em batelada, utilizando, inicialmente, 1 litro de amostra, para as soluções de diclofenaco e, posteriormente, reduzindo para 300 mL, para as amostras de AST, ambas em Becker de vidro, sob efeito de agitação magnética. Um esquema simplificado e foto dos ensaios podem ser observados nas Figuras 8 e 9, respectivamente.

Figura 8: Esquema simplificado do sistema eletroquímico utilizado nos ensaios de degradação de diclofenaco.



Fonte: Autoral (2019).

Figura 9: Foto do sistema eletroquímico utilizado nos ensaios de degradação de diclofenaco.



Fonte: Autoral (2019).

4.3.2. Variáveis testadas na degradação do diclofenaco em solução.

A Figura 10 relaciona as variáveis testadas nos diferentes ensaios de degradação de DCF realizados, a saber: tipo de POA, potencial de trabalho, tempo de aplicação de potencial, concentração de eletrólito suporte, concentração de DCF e efeito de limpeza química dos eletrodos. As variáveis monitoradas nos ensaios foram pH, condutividade elétrica, corrente elétrica gerada, DOC e concentração de DCF residual.



Figura 10: Variáveis testadas nos ensaios de degradação de diclofenaco nas amostras de solução aquosa de diclofenaco.

Fonte: Autoral (2019).

Na Tabela 4 estão descritas as concentrações das soluções de diclofenaco utilizadas, juntamente com o potencial (V_{cc}) aplicado durante os ensaios de EO/EC, designando uma codificação para cada condição de trabalho, a qual será utilizada na apresentação e discussão dos resultados na seção a seguir:

Código amostra	Concentração de DCF (mg L ⁻¹)	Eletrólito	Tampão	Potencial aplicado (V _{cc})
SE	50	-	-	3
E1	50	Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	-	3
E2	50	Na ₂ SO ₄ 0,2 mmol L ⁻¹	-	5
Ac	50	-	Acetato de amônio até pH 4,5	5
DCF10-E2	10	Na ₂ SO ₄ 0,2 mmol L ⁻¹	-	5
Fonte: Autoral (2019).				

Tabela 4: Composição das soluções aquosas de diclofenaco utilizadas para ensaios de degradação e potencial aplicado.

Para esse trabalho optou-se por utilizar sulfato de sódio como eletrólito suporte, com objetivo de conferir à solução de diclofenaco uma condutividade elétrica que simula a faixa de condutividade esperada na amostra de água servida urbana tratada da ETE Jesus Netto. O Sulfato de sódio foi escolhido como eletrólito por ser eletroquimicamente inerte na faixa de trabalho e, consequentemente, não gerar radicais oxidantes quando em contato com processo de EO/EC (BRILLAS et al., 2010; PLAKAS et al., 2013b).

Para os ensaios de EO/EC, foram aplicados potenciais de 3 e 5 V_{cc} por tempos entre 30, 60, 120 e 240 minutos nas amostras de DCF 50 mg L⁻¹, alterando-se posteriormente para os tempos de 30, 60 e 120 minutos de aplicação para as amostras de DCF 10 mg L⁻¹.

A Tabela 5 apresenta a codificação e as concentrações de reagentes dos ensaios de EO/EC associados a peroxidação, eletro Fenton e Fenton que foram realizados na amostra de solução de DCF 10 mg L⁻¹.

	Código amostra	Reagentes	Concentração (mg L ⁻¹)	Potencial aplicado (V _{cc})
EO/EC +	P10		10	
Peróxido de	P50	HaOa	50	5
hidrogênio	P100	11202	100	5
(peroxidação)	P150		150	
EO/EC + Sulfata	Fe10		10	
ferroso (eletro	Fe50	FaSO	50	5
Fenton	Fe100	16004	100	5
romony	Fe150		150	
	RF10		10 + 10	
Reagente de	RF50	H2O2 +	50 + 50	Não se
Fenton	RF100	FeSO ₄	100 + 100	aplicou
	RF150		150 + 150	
	– (A (1/0.0)		

Tabela 5: Condições para os ensaios de degradação do DCF 10 mg L⁻¹ realizados nas amostras de solução de diclofenaco. EO = eletro oxidação; EC = eletro coagulação.

Fonte: Autoral (2019).

4.3.3. Ensaios de remoção de DOC e DCF em amostras de águas servidas.

A Figura 11 relaciona as amostras de águas servidas tratadas com as variáveis testadas nos diferentes ensaios de degradação realizados.





Fonte: Autoral (2019).

Nas amostras de água servida tratada (AST), fixou-se os parâmetros de aplicação de potencial para 5V_{cc} por 120 minutos, em 300 mL de amostra, para os ensaios de EO/EC, combinados ou não com outros POAs. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Na Tabela 6 estão descritos quais ensaios de degradação foram realizados, juntamente com o potencial aplicado (V), bem como as concentrações de reagentes dos ensaios de EO/EC associados aos processo de peroxidação, eletro *Fenton* e os ensaios com reagente de *Fenton* (RF).

Tabela 6: Condições para os ensaios de degradação do DCF realizados nas amostras de águas servidas. EO = eletro oxidação; EC = eletro coagulação.

	Código amostra	Reagentes	Concentração (mg L ⁻¹)	Potencial aplicado (V)
EO/EC	AST			5
EO/EC + Peróxido de hidrogênio	AST-P	H ₂ O ₂	150	5
EO/EC + Sulfato ferroso (eletro <i>Fenton</i>)	AST-EF	FeSO ₄	300	5
EO/EC + Reativo	A QT_DEE	H_2O_2	300	5
de Fenton	AST-REF	FeSO4	150	5
Reativo de	ACT DE	H_2O_2	300	Não se
Fenton	AST-RF	FeSO4	150	aplicou

Fonte: Autoral (2019).

Como forma de comparação entre a remoção de DOC e DCF obtida com o processo de EO/EC, realizou-se ensaios de coagulação convencional com sulfato de alumínio, em dosagem de 300 mg L⁻¹ nas amostras de AST (AST-Coag). As mesmas condições de volume de amostra e agitação aplicadas aos ensaios de degradação por EO/EC foram utilizadas para os ensaios de coagulação convencional. As amostras tiveram seu meio ajustado para faixa de pH 8 a 8,5 com solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ para a coagulação convencional.

As amostras foram acidificadas na faixa de pH 4 a 4,5 com ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹ para os ensaios de degradação por reagente de *Fenton*, com e sem a associação da EO/EC, bem como para os ensaios de eletro *Fenton*.

4.4. Monitoramento do sistema

4.4.1. Análises Físico-químicas.

Durante os ensaios, monitorou-se o pH, a condutividade elétrica (μ S cm⁻¹) e a corrente consumida (mA) em cada batelada. As análises físico-químicas nas soluções de diclofenaco e na amostra de efluente (pH, condutividade elétrica, Demanda química de oxigênio solúvel - DQO dissolvido e carbono orgânico dissolvido - DOC) foram realizadas segundo estabelecido pela *American Public Health Association* (APHA, 2012). As análises de DOC e DQO foram realizadas em duplicata, sendo que as amostras foram pré-filtradas em filtros de 0,45 μ m. A Tabela 7 apresenta a relação das metodologias e equipamentos utilizados para cada análise de monitoramento do sistema. As análises de concentração de diclofenaco por cromatografia líquida estão descritas em seção própria.

Análise	Equipamento	Metodologia
рН	pHmetro - Nova instruments, modelo NI PHM	4500-H-B (APHA, 2012)
Condutividade elétrica (µS cm ⁻¹)	Condutivímetro - Nova instruments, modelo NI CVP	2510-B (APHA, 2012)
Demanda química de oxigênio -DQO (mg L ⁻¹)	Espectrofotômetro - Hach, modelo 4100	5220-D (APHA, 2012)
Carbono orgânico Dissolvido - DOC (mg L ⁻¹)	Analisador de TOC - Shimadzu, modelo TOC-L	5310-B (APHA, 2012)
Corrente consumida (mA)	Multímetro - Minipa, modelo ET-1400	-

Tabela 7: Metodologias utilizadas no monitoramento dos ensaios de degradação de DCF.

Fonte: Autoral (2019).

4.4.2. Análises de concentração de diclofenaco por Cromatografia Liquida (LC)

As análises de concentração de diclofenaco foram realizadas, conforme descrito por Tavazzi e colaboradores (2014), através da cromatografia líquida (marca Agilent, modelo 1260 infinity) utilizando coluna Eclipse plus C₁₈ (3,5 μm, 4,6 x 100 mm; marca Agilent), em regime de gradiente, conforme apresentado na Tabela 8. A fase móvel A foi acetato de amônio em água (0,5 mmol L⁻¹) e a fase móvel B acetonitrila/metanol (1:1) em volume. A vazão de eluente foi mantida constante à 400 μL min⁻¹, com volumes de injeção de amostra de 50 μL. A quantificação nas amostras foi feita por curva de calibração externa a partir de padrões de DCF.

Tempo	А	В
(min)	(%)	(%)
0	90	10
1	90	10
9	5	95
9,1	5	95
9,2	90	10
20	90	10

Tabela 8:Tempos em minutos e proporção do gradiente em % para análise de diclofenaco por LC.

Fonte: Adaptado de Tavzzi e colaboradores (2014).

4.4.3. Voltametria cíclica dos eletrodos de alumínio.

Os eletrodos de alumínio utilizados no sistema de EO foram submetidos a ensaios de voltametria cíclica utilizando-se potenciostato (Metrohm, modelo Autolab PGSTAT302N). A célula eletroquímica, com 100 mL de capacidade, era composta por uma placa de Alumínio como eletrodo de trabalho, a outra como eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência Ag/AgCl_(sat) miniaturizado. Os ensaios foram conduzidos em meio composto por água servida tratada fortificada com 2 mg L⁻¹ de diclofenaco. Foram realizadas varreduras de -1,0 a 5,0 V vs. Ag/AgCl a uma velocidade de 200 mV s⁻¹, monitorando-se a corrente. Foram realizados testes em eletrodos de alumínio novos bem como em outros já utilizados previamente em processo de EO para verificar a diferença de resposta em decorrência da formação de óxidos metálicos na superfície do material.

4.4.4. Tratamento dos dados

Para a preparação dos gráficos utilizou-se software OriginPro 8, da OriginLab.

Utilizou-se o coeficiente de correlação de Pearson como ferramenta de análise estatística de dados, pois esse método permite avaliar não só a correlação, mas

também a direção da relação linear entre duas variáveis quantitativas. Nessa análise de dados, os valores de coeficientes de correlação entre dois conjuntos de dados variam entre -1 e 1, onde "-1" significa uma correlação negativa perfeita entre as duas variáveis, ou seja, se uma aumenta, a outra sempre diminui; "1" indica uma correlação positiva perfeita, ou seja, se uma aumentar, a outra também aumentará e; "0" Significa que as duas variáveis não dependem linearmente uma da outra (FIGUEIREDO; DA SILVA, 2010).

Dessa forma, buscou-se avaliar a correlação entre os dados de dosagens de produtos e a remoção de DOC; dosagens de produtos e a remoção de diclofenaco e; remoção de DOC e remoção de diclofenaco. Embora o conjunto de dados avaliados seja considerado pequeno (n<40), a metodologia selecionada pode ser utilizada, pois não se pretende avaliar a função entre as variáveis, mas sim dizer que há semelhanças ou diferenças estatísticas entre a distribuição dos escores das variáveis encontradas (FIGUEIREDO; DA SILVA, 2010).

Foi utilizado também um teste de distribuição estatístico "T" de Student para demonstrar a diferença entre os resultados de remoção de diclofenaco nos ensaios com o reagente de Fenton e a técnica de EC/EO Proposta.

5. Resultados e discussão

5.1. Caracterização dos processos de EO/EC

Como forma de entender os processos eletroquímicos envolvendo eletrodos de alumínio em contato com as amostras reais e DCF, avaliou-se o perfil voltamétrico de amostra AST fortificada com diclofenaco. Os voltamogramas cíclicos desses ensaios estão apresentados na Figura 12. Figura 12: Voltamograma cíclico utilizando-se de eletrodos de alumínio após diversas aplicações em processos de EO/EC (linha contínua) e eletrodos novos (linha segmentada), como eletrodos de trabalho e auxiliar, contra um eletrodo de referência de Ag/AgCI. Varreduras entre -1V a 5 V_{cc}, velocidade de 200 mV s⁻¹.



Fonte: Autoral (2019).

O efeito observado nos voltamogramas obtidos foi similar àquele relatado por Pournaghi-Azar e Habibi-A (2005) ao avaliar um voltamograma cíclico de um eletrodo de alumínio polido em uma solução 0,5 mol L⁻¹ de tampão fosfato (pH = 7), varrendo entre -1,5 e 1,5 Volts de potencial vs Ag/AgCl. Os autores relataram não encontrar processos de oxidação ou redução na amostra a partir do segundo ciclo devido a formação de óxidos na superfície dos eletrodos. Como é possível verificar nos voltamogramas cíclicos realizados (Figura 12), há um aumento obtida entres os potenciais de -1 e 0 V, o que pode ter sido gerado pela hidrólise da água, fenômeno que pôde ser observado durante os ensaios de voltametria. No entanto, entre os potenciais de 0 e 5 V aplicados se observa um perfil de oxidação constante com consumo de corrente aproximado entre 5 a 7 mA na amostra de água servida tratada (AST) fortificada com diclofenaco, para os eletrodos já em uso ou novos. Isso pode indicar que como nos experimentos Pournaghi-Azar e Habibi-A (2005) os eletrodos utilizados já apresentavam óxido de alumínio em sua superfície, mesmo não tendo sido submetidos ao uso nos processos eletroquímicos (EO/EC) ou ainda esse perfil possa indicar a corrente elétrica consumida pelo processo de geração de íons Al³⁺ a partir do metal dos eletrodos, fenômeno que também pôde ser observado durante os ensaios de voltametria. Esses resultados indicam ainda que mesmo que haja a geração de radicais HO[•] pelos eletrodos de alumínio no processo de EO/EC proposto, utilizando-se desses eletrodos para a remoção de diclofenaco não se deve alcançar resultados de remoção comparáveis aos processos de EO/EC que se utilizaram de eletrodos de materiais com maior potencial de evolução de oxigênio, como o BDD e platina. Isso porque o alumínio gradualmente vai sofrendo com bloqueio da sua superfície com o acúmulo de óxidos, diferente do que ocorre com o BDD, que é quimicamente mais inerte (BARRERA-DÍAZ, 2014).

5.2. Ensaios em amostra de solução de diclofenaco

Os resultados da remoção de carbono orgânico dissolvido (DOC) e de diclofenaco (DCF) dos ensaios de EC/EO preliminares realizados em solução contendo 50 mg L⁻¹ de diclofenaco na ausência de eletrólito (SE-3V), na a presença do eletrólito Na₂SO₄ em duas concentrações e aplicação de diferentes potenciais (E1-3V e E2-5V), bem como executando limpezas nos eletrodos entre as aplicações de potencial (E2-5V+Limpeza) estão apresentados nas Figuras 13 e 14 respectivamente.

Figura 13: Remoção de carbono orgânico dissolvido (DOC) nas soluções de diclofenaco 50 mg L⁻¹. Amostras: SE-3V - sem eletrólito suporte e aplicação de 3 V_{cc}-; E1-3V - com Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e aplicação de 3 V -; E2-5V - com Na₂SO₄ 0,2 mmol L⁻¹ e E2-5V+limpeza - com Na₂SO₄ 0,2 mmol L⁻¹ + Limpeza entre as aplicações de potencial. a. Resultados em concentração - mg L⁻¹; b. Resultados de remoção em porcentagem.





Foram aplicados potenciais elétricos de 3 e $5V_{cc}$ por tempos de 30, 60, 120 e 240 minutos à solução de diclofenaco 50 mg L⁻¹. Ambos potenciais foram selecionados, pois são condizentes com as faixas de trabalho utilizadas por Zhao e colaboradores (2009), que testaram os potencias de $3V_{cc}$ com eletrodos de diamante dopado de boro (BDD) por 60 a 240 minutos e Mussa e colaboradores (2017) que se utilizaram de $6V_{cc}$ e eletrodos de grafeno por 120 minutos, respectivamente, com potencial de trabalho típico para os processos de eletro oxidação, normalmente abaixo dos 10 V_{cc} (COMNINELLIS; CHEN, 2010).

Avaliando-se os resultados obtidos na remoção de matéria orgânica através da redução de DOC na Figura 13, observou-se que as maiores reduções ocorreram após 120 minutos de aplicação de potencial, partindo-se de uma concentração de DOC inicial (T_{zero}) de 19,5 ± 0,6 mg L⁻¹, alcançando pouco menos de 10% de remoção de DOC na amostra contendo 0,2 mmol L⁻¹ de sulfato de sódio aplicando-se 5V_{cc} de potencial. No entanto, não se evidenciou o mesmo resultado após 240 minutos de aplicação de potencial, já que houve um aumento na concentração de DOC nas amostras de E1-3V, E2-5V e E2 5V+limpeza. Nayir e Kara (2018), ao

explorar a remoção de matéria orgânica dissolvida de chorume (na forma de DOQ solúvel, com valor inicial de 12,7 g L⁻¹), contendo poluentes orgânicos fenólicos através de processos de EO/EC utilizando eletrodos de BDD, aço e alumínio por tempos de aplicação de potencial de 120 e 420 minutos, encontraram remoções de 82% e 89%, respectivamente, gerando um consumo de corrente de 25 mA cm⁻². Nayir e Kara (2018) bem como Ghatak (2014), que explorou a degradação de diclofenaco por EO/EC utilizando eletrodos de platina e aço, explicaram ainda que a aplicação de EO/EC pode gerar subprodutos mais solúveis que os originais, e no caso do diclofenaco os subprodutos hidroxilados da sua degradação tendem a ter maior solubilidade, devido ao aumento da polaridade nesses compostos conferido pela hidroxila, apresentando como efeito colateral da redução do poluente, uma eficiência de redução de matéria orgânica reduzida, já que parte dos subprodutos volta a se solubilizar no meio.

Após essa avaliação, optou-se por se limitar o tempo de aplicação de potencial a 120 minutos, pois não se observou incrementos de remoção de matéria orgânica que justifiquem o aumento de tempo de tratamento, em concordância com os trabalhos de Faria e colaboradores (2017), que usaram o diclofenaco como poluente modelo em seus ensaios de eletro oxidação por eletrodos mistos de níquel e cobalto, bem como de Mussa e colaboradores (2017) em seus estudos sobre a cinética de degradação do diclofenaco por eletro oxidação utilizando eletrodos de grafeno.

Em relação ao potencial aplicado, a diferença de remoção de DOC (Figura 13) entre as amostras sem eletrólito aplicando 3V_{cc} (SE-3V), com eletrólito sulfato de sódio e os mesmos 3V_{cc} (E1-3V) e a condição com incremento de potencial de trabalho para 5V_{cc} (E2-5V), pode-se observar que o aumento de potencial resultou em remoções de 6,7%, 1,0% e 8,2% respectivamente, após 120 minutos de aplicação de potencial. Como esse resultado do aumento do potencial aplicado se mostrou mais relevante, o potencial de 5V_{cc} passou a ser adotado para os ensaios de EO/EC posteriores, a fim de se buscar remoção de DOC e DCF mais elevada. Tais condições estão em conformidade com o trabalho de Zhao e colaboradores (2009), que obtiveram um aumento de 4 vezes na remoção de Carbono orgânico Total (TOC) aumentando o potencial aplicado de 2,5 para 4,0 V_{cc} com 120 minutos de aplicaçãoe por Ghatak (2014) em ensaios de EO/EC utilizando-se de eletrodos

de platina e aço, com potenciais de 1,5 a 4,5 V_{cc}, identificando que potenciais maiores resultam em maior remoção, devido a maior evolução de O₂ e geração de radicais HO[•].

De forma a avaliar a influência de eventuais deposições de material na superfície do alumínio, foram realizadas limpezas químicas nos eletrodos entre os ensaios de EO/EC em solução de diclofenaco 50 mg L⁻¹, deixando-os submersos em solução 0,1 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio por 15 min, com posterior enxague em água deionizada. Comparando-se a remoção de DOC de 8,2% na amostra E2-5V com a remoção de 6,7% na amostra E2-5V+Limpeza representadas na Figura 13, após 120 minutos de aplicação de potencial, observa-se que a limpeza alcalina dos eletrodos de alumínio não produziu efeito de aumento ou melhoria de remoção de matéria orgânica no processo de EO/EC. Segundo Hughes e colaboradores (1996), a limpeza alcalina em superfícies de alumínio fazem parte do processo de preparação do metal para aumentar sua resistência a corrosão, pois remove micro poros da superfície, porém não é capaz de remover a camada de óxido que eventualmente tenha ser formado.

Figura 14: Remoção de diclofenaco nas soluções a 50 mg L⁻¹, após ensaios de EC/EO. Amostras: SE-3V - sem eletrólito suporte e aplicação de 3 V_{cc}-; E1-3V - com Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e aplicação de 3 V_{cc} -; E2-5V - com Na₂SO₄ 0,2 mmol L⁻¹ e E2-5V_{cc}+limpeza - com Na₂SO₄ 0,2 mmol L⁻¹ + Limpeza entre as aplicações de potencial. a. Resultados em concentração - mg L⁻¹; b. Resultados de remoção em porcentagem.



Fonte: Autoral (2019).

Quanto à concentração de diclofenaco dissolvido para as soluções 50 mg L⁻¹ (Figura 14), observa-se uma redução em relação concentração inicial de DCF variando entre 19 e 20% nas amostras onde se aplicou $3V_{cc}$ de potencial (Sem eletrólito SE-3V e com eletrólito E1-3V) para todos os tempos de aplicação (30 a 240 minutos), vindo a alcançar, respectivamente, 22,2 e 24,0% de remoção nos ensaios onde se aplicou $5V_{cc}$ de potencial (amostras com eletrólito E2-5V e E2 5V+limpeza) após 120 minutos.

Esses resultados sugerem que o tempo de aplicação de potencial não influenciou a remoção de diclofenaco na concentração de 50 mg L⁻¹, porém o incremento na aplicação de potencial de 3 V_{cc} para 5 V_{cc} mostra uma pequena tendência no aumento da remoção do fármaco. As remoções de diclofenaco alcançadas no processo de EO/EC proposto no presente trabalho são inferiores àquelas relatadas na literatura, como os 84% alcançados por Ghatak (2014) em sistema de EO/EC utilizando eletrodos de platina e aço inox partindo de uma solução contendo 50 mg L⁻¹ de diclofenaco, bem como os 98% de remoção alcançados por Zhao e colaboradores (2009) aplicando $3V_{cc}$ utilizando-se de eletrodos de BDD partindo de 30 mg L⁻¹ do fármaco.

A Tabela 9 apresenta os dados de análise de correlação de Pearson entre os tempos de aplicação de potencial (em minutos) e as eficiências de remoção de DOC e DCF (em %), bem como uma análise de correlação entre as taxas de remoção de DOC e DCF dos ensaios de degradação na solução a 50 mg L⁻¹.

Tabela 9: Coeficiente de correlação de Pearson correlacionando: i) tempos de aplicação de potencial (min) e os resultados de remoção de DOC (%); ii) tempos de aplicação de potencial (min) e os resultados de remoção de DCF (%); iii) remoções de DOC(%) e DCF(%) dos ensaios de EO/EC realizados nas soluções de diclofenaco 50 mg L⁻¹. Amostras: SE-3V - sem eletrólito suporte e aplicação de 3Vcc; E1-3V - com Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e aplicação de 3Vcc -; E2-5V - com Na₂SO₄ 0.2 mmol L⁻¹ e E2-5V+limpeza - com Na₂SO₄ 0.2 mmol L⁻¹ + Limpeza entre as aplicações de potencial de 5Vcc.

-				
	Amostras			
	SE-3V	E1-3V	E2-5V	E2- 5V+limpeza
Tempo de aplicação de potencial (min) / Remoção de DOC (%)	0,32	0,49	-0,75	-0,54
Tempo de aplicação de potencial (min) / Remoção de DCF (%)	0,98	-0,62	0,92	0,93
Remoção de DOC (%) / Remoção de DCF (%)	0,51	0,33	-0,46	-0,26
	Fonte: Aut	oral (2019)		

Fonte: Autoral (2019)

Em relação ao uso do sulfato de sódio como eletrólito, tanto na concentração de 0,1 mol L⁻¹ (E1) quanto a 0,2 mmol L⁻¹ (E2) foi possível observar que a corrente consumida aumentou entre 5 e 10 vezes, passando de 0,02 mA cm⁻² no ensaio sem eletrólito para 0,1 ~ 0,2 mA cm⁻² nos ensaios com os eletrólitos. Concomitantemente, o sulfato de sódio 0,2 mmol L⁻¹ conferiu à solução de diclofenaco uma condutividade de (239 \pm 4) μ S cm⁻¹, simulando a faixa de condutividade esperada na amostra de água servida urbana tratada a ser utilizada como matriz real nos ensaios posteriores, servindo ao propósito de facilitar a transferência de elétrons pela solução, sem sofrer com a aplicação de potencial elétrico (BRILLAS et al., 2010; CHENG; YAN; ZHANG, 2016). Conforme descrito por Brillas e colaboradores (2010) e Mussa e colaboradores (2017), a densidade de corrente consumida, associada ao potencial de evolução de oxigênio do eletrodo (BARRERA-DÍAZ, 2014) são os principais fatores que determinam a geração de radicais HO[•], que devem agir sobre o fármaco provocando sua quebra, através dos processos de desaminação e hidroxilação. Portanto, era esperado que, conforme se aumentasse a condutividade elétrica e, consequentemente, o consumo de corrente, seria possível degradar mais o diclofenaco nas amostras.

Embora tenha se identificado que a presença do eletrólito aumentou a corrente consumida durante os ensaios de EO/EC, esse consumo não se converteu diretamente em remoção de diclofenaco ou de matéria orgânica nas amostras, pois comparando-se os resultados de remoção de DOC (Figura 13) e de DFC (Figura 14) dos ensaios nas soluções de 50 mg L⁻¹ de diclofenaco, sem eletrólito (SE-3V) e com eletrólito (E1-3V e E2-5V), com base no coeficiente de correlação de Pearson (Tabela 9), não se verifica correlação entre os tempos de aplicação de potencial (EO/EC), tanto para 3 V_{cc} quanto para 5 V_{cc}, e a remoção de DOC ou DCF nessas amostras. Dessa forma, pode-se inferir que, mesmo que o eletrólito tenha propiciado um aumento na corrente consumida nas amostras, sua presença ou ausência não afetou a remoção de DOC ou do DCF das amostras. Ressalta-se que consumo de corrente obtido nesse trabalho foi bem abaixo do encontrado na literatura para outros eletrodos (como BDD e grafeno), entre 10 e 450 mA cm⁻², utilizando eletrólitos análogos nas soluções de trabalho (BRILLAS et al., 2010; VEDENYAPINA et al., 2013; CORIA; NAVA; CARREÑO, 2014).

Segundo Chaplin (2018), outra questão limitante para os processos de EO/EC é que, devido à alta reatividade do radical HO[•], esse existe apenas em uma pequena área adjacente à superfície do eletrodo (< 1,0 µm). Como resultado dessa produção e consumo rápido, a operação de processos eletroquímicos de tratamento de água se torna dependente e limitada pela transferência de massa (dos radicais HO[•] para solução ou a rápida chegada do material da solução até a superfície do eletrodo), quando se opera a densidades de corrente inferiores a 5 mA cm⁻².

Dessa maneira, os processos eletroquímicos de tratamento, tipicamente, operam sob condições limitantes de transporte de massa e as taxas de reação são governadas pela difusão dos contaminantes até a superfície dos eletrodos, lavando ao entendimento de que quanto menor a concentração de compostos eletroativos e quanto menor o potencial de geração de HO[•] dos eletrodos, menores serão as taxas de remoção encontradas. Esse conjunto de fatos indica que o processo de EO/EC por eletrodos de alumínio, por si só, atua de forma limitada sobre o diclofenaco, pois não é capaz de gerar radicais HO[•] suficientes para provocar a quebra da molécula do fármaco, tampouco o diclofenaco apresenta propriedades eletroativas nas condições de trabalho.

Durante os ensaios de degradação em solução de diclofenaco aplicando-se a EO/EC, observou-se uma elevação no pH da solução, passando de pH = $5,9 \pm 0,3$ no início das soluções de diclofenaco (em ambas as concentrações de DCF e

eletrólito) para pH = 8,1 ± 0,4 em função do tempo de aplicação de potencial de 120 minutos nas soluções. Conforme descrito por outros autores (PLAKAS et al., 2013; GHATAK, 2014), isso ocorre devido a produção de hidroxilas nas soluções pela eletrólise da água.

Como forma de avaliar se a faixa de pH poderia influenciar nas reações de clivagem das cadeias carbônicas do diclofenaco, realizou-se ensaio de degradação por EO/EC em uma solução de diclofenaco 50 mg L⁻¹ tamponada em pH=4,5 com acetato de amônio 1 mol L⁻¹ (amostra DC50-Ac). Os resultados de DOC e concentração de DCF dos ensaios realizados nessa condição estão apresentados nas Figuras 15a e 15b, respectivamente.

Figura 15: Resultados dos ensaios de EO/EC aplicados na solução de diclofenaco 50 mg L⁻¹ tamponada em pH 4,5 sendo: a. DOC (mg L⁻¹) e, b. DFC (mg L⁻¹).



Fonte: Autoral (2019).

Com a adição do acetato de amônio houve um aumento, da ordem de 50 a 100 vezes, na concentração de carbono orgânico dissolvido nas amostras em comparação com as soluções de diclofenaco 50 mg L⁻¹ devido a carga orgânica do acetato. Dessa forma, com a adição do acetato de amônio, a solução ficou com concentração inicial de 576,3 \pm 5,9 mg L⁻¹ de DOC (T_{zero}). Como observado na Figura 15a, o processo de EO/EC proposto não atuou sobre essa matéria orgânica proveniente do acetato de amônio. No entanto, a Figura 15b demonstra que a remoção de DCF, que partiu de uma concentração inicial de 6,30 \pm 0,04 mg L⁻¹, chegou a pouco mais de 50% após a aplicação de 5V_{cc} por 120 minutos, o que

pode indicar que um meio ácido facilitou a clivagem do diclofenaco, como relatado por Mussa e colaboradores (2017), que alcançou um aumento de remoção de diclofenaco de 69% no pH = 11,0 para 100% no pH = 3,0 em 20 minutos de aplicação de um potencial de 6 V_{cc}, utilizando eletrodos de grafite. O meio tamponado propicia o excesso de íons H⁺, podendo ajudar na formação da 2,6-dicloroanilina, subproduto da desaminação do diclofenaco (AGUILAR-LIRA et al., 2017).

Com o intuito de avaliar se a concentração do composto-alvo poderia influenciar no desempenho de degradação por EO/EC, reduziu-se a concentração de diclofenaco para 10 mg L⁻¹. A Figura 16 apresenta os resultados de remoção de DOC e DCF nas soluções de diclofenaco a 10 mg L⁻¹ contendo sulfato de sódio a 0,2 mmol L⁻¹ (DCF10-E2).

Figura 16: Resultados de remoção de DOC(%) e DCF (mg L⁻¹) em solução de diclofenaco a 10 mg L⁻¹ contendo sulfato de sódio a 0,2 mmol L⁻¹ (DCF10-E2), após ensaios de EO/EC aplicando-se potencial de 5V_{cc}. a. Resultados em concentração - mg L⁻¹; b. Resultados de remoção em porcentagem.





As remoções de DOC, apresentadas na Figura 16, variaram de, aproximadamente, 4 a 8%, entre os tempos de aplicação de 30 a 120 minutos de 5 V_{cc} de potencial, partindo de uma concentração inicial (T_{zero}) de 7,8 ± 0,1 mg L⁻¹ de DOC e aproximadamente 1,0 a 2,7 % de remoção de DCF, partindo de uma concentração inicial (T_{zero}) de 11,5 ± 0,1 mg L⁻¹. Dessa forma, é possível observar que, nesses ensaios, as remoções foram inferiores àquelas encontradas nas amostras contendo 50 mg L⁻¹ do fármaco, corroborando com a discussão anterior sobre a eficiência de remoção de poluentes orgânicos por processos de EO/EC e a limitação de transporte de massa e de geração de radicais HO[•] associada a menores concentrações de poluentes em solução (CHAPLIN, 2018). Chaplin (2018) também atribui a falta de eficiência de processos eletroquímicos de degradação de matéria orgânica à presença e produção simultânea de sequestradores de HO[•] durante os processos de eletrólise, tais como compostos carbonáceos que conferem alcalinidade, cloretos, sulfatos e o íon Fe³⁺, os quais reduzem a eficiência de ação do radical hidroxila pela não especificidade das reações radicalares em atacarem os constituintes orgânicos presentes na amostra.

Dessa forma, avaliou-se a necessidade de testes de degradação que combinem outros POAs ao processo de EO/EC proposto, objetivando alcançar maiores remoções do fármaco.

5.2.1. Associação de EO/EC aos POAs químicos – Solução de diclofenaco

Os resultados de remoção de carbono orgânico dissolvido (DOC) e de diclofenaco dissolvido (DCF) nas soluções 10 mg L⁻¹ nos ensaios combinados de EO/EC com adição de peróxido de hidrogênio são apresentados nas Figuras 17 e 18, respectivamente. O coeficiente de correlação de Pearson entre os tempos de aplicação de EO/EC e a remoção de DOC bem como a remoção de DCF nas soluções e a correlação entre as remoções de DOC e DCF (%) dos ensaios de peroxidação estão apresentados na Tabela 10.

Figura 17: Remoção de DOC nas soluções DCF10-E2 aplicando-se EO/EC e peróxido de hidrogênio (P), nas seguintes concentrações: 10 mg L⁻¹ (P10); 50 mg L⁻¹(P50); 100 mg L⁻¹(P100); 150 mg L⁻¹(P150). a. Resultados em concentração - mg L⁻¹; b. Resultados de remoção em porcentagem.



Fonte: Autoral (2019).

Figura 18: Remoção de DCF nas soluções DCF10-E2 aplicando-se EO/EC e peróxido de hidrogênio (P), nas seguintes concentrações: 10 mg L⁻¹ (P10); 50 mg L⁻¹(P50); 100 mg L⁻¹(P100); 150 mg L⁻¹(P150). a. Resultados em concentração - mg L⁻¹; b. Resultados de remoção em porcentagem.



Fonte: Autoral (2019).

Observam-se dois comportamentos diferentes de remoção para o DOC e o DCF: em relação à matéria orgânica, partiu-se de uma concentração inicial (T_{zero}) de 3,40 ± 0,02 mg L⁻¹ de DOC e os resultados indicam que houve mineralização de 13 a 15% para as dosagens de peróxido de hidrogênio de 10 (P10), 50 (P50), 100 (P100) e 150 (P150) mg L⁻¹, nos ensaios onde se aplicou potencial de $5V_{cc}$ por 30 e 60 minutos. No entanto, ao se aumentar o tempo de aplicação de potencial para 120 minutos, nas concentrações de peróxido de hidrogênio de 50 (P50) a 150 (P150) mg L⁻¹, observou-se uma diminuição na remoção do DOC.

O excesso de peróxido de hidrogênio produz altas concentrações de HO[•], que resulta em reações colaterais competitivas que produzem um efeito inibitório para a degradação do composto alvo. Os radicais HO[•] são suscetíveis a se recombinar ou reagir de acordo com as seguintes reações 7 a 10 (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001):

 $OH + H_2O_2 \rightarrow O_2H + H_2O$ (Reação 7)

 $O_2H + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O + O_2$ (Reação 8)

 $2 O_2 H \rightarrow H_2 O_2 + O_2 (\text{Reação } 9)$

 $O_2H + OH \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (Reação 10)

As reações 7 e 10 demonstram como o excesso de peróxido de hidrogênio em solução consome o HO[•] e diminui-se o potencial de oxidação do composto alvo. Assim, se deve determinar a quantidade ótima de H₂O₂, para mitigar reações colaterais que poderiam reduzir a eficiência do processo (DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2001).

Em relação ao diclofenaco, partiu-se de uma concentração inicial (T_{zero}) de 11,5 ± 0,1 mg L⁻¹ e se verificou um aumento da remoção do fármaco à medida que se aumentavam as concentrações de peróxido de hidrogênio, especialmente a partir dos 50 mg L⁻¹(P50) associados ao EO/EC entre 60 e 120 minutos, removendo entre 1,8 e 17,8% de DCF, respectivamente. No entanto, as maiores remoções de DCF encontradas foram de 19,1% e 25,4 %, após a dosagem de 150 mg L⁻¹ (P150) de peróxido de hidrogênio associados ao EO/EC entre 60 e 120 minutos, respectivamente.

Tabela 10: Coeficiente de correlação de Pearson entre: i) tempos de aplicação de potencial (min) e os resultados de remoção de DOC (%); ii)tempos de aplicação de potencial (min) e os resultados de remoção de DCF (%); iii) remoções de DOC(%) e DCF(%) para os ensaios nas soluções DCF10-E2 aplicando-se EO/EC e peróxido de hidrogênio (P), nas concentrações: P10-10 mg L⁻¹; P50-50 mg L⁻¹; P100-100 mg L⁻¹; P150-150 mg L⁻¹.

	Amostras			
	P10	P50	P100	P150
Tempos de aplicação de potencial / Remoção de DOC (%)	-0,65	0,13	0,15	-1,00
Tempos de aplicação de potencial / Remoção de DCF (%)	0,40	0,97	0,98	0,99
Remoção de DOC (%) / Remoção de DCF (%)	0,44	0,36	-0,05	-0,98
	Fonte: Aut	oral (2019)		

Os resultados da correlação de Pearson entre o tempo de aplicação de potencial de 5V_{cc} do EO/EC e as dosagens de peróxido de hidrogênio foram: 50 mg L⁻¹ (P50) -0,97; 100 mg L⁻¹ (P100) -0,98; 150 mg L⁻¹ (P150) -0,99. Já o resultado da correlação entre o tempo de aplicação de potencial do EO/EC somado aos 150 mg L¹ de peróxido de hidrogênio e a concentração de DOC é de -1. Esses dados sugerem que, conforme se aumentou a dosagem de peróxido de hidrogênio associado ao tempo de aplicação de potencial, houve um aumento na remoção de diclofenaco e uma redução na remoção de DOC. Assumindo-se as rotas de degradação descritas por Zhao e colaboradores (2009) e Brillas e colaboradores (2010), que levam a formação de subprodutos hidroxilados, e considerando que esses compostos possuem maior solubilidade em meio aquoso que o próprio diclofenaco (GHATAK, 2014), somado ao fato da correlação de remoção entre DOC e DCF (em %) ter resultado em -0,98 nos ensaios com dosagem de 150 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, pode se inferir que, conforme se aumentou o tempo de aplicação de potencial de 30 para 120 minutos, aumentou-se a degradação de diclofenaco e, possivelmente, gerando subprodutos hidroxilados mais solúveis, obtendo-se como resultado uma diminuição proporcional na remoção da carga orgânica solúvel medida na forma de DOC.

Buscou-se avaliar a influência do reagente de Fenton associado ao EO/EC por eletrodos de alumínio na remoção de DOC e DCF (eletro Fenton). Os resultados de remoção de DOC e DCF dos ensaios de degradação aplicados a solução de

diclofenaco 10 mg L⁻¹ e 0,2 mmol L⁻¹ de sulfato de sódio (DCF10-E2) apresentamse nas Figuras 19 e 20, respectivamente. O coeficiente de correlação de Pearson entre os tempos de aplicação de EO/EC e a remoção de DOC bem como a remoção de DCF nas soluções e a correlação entre as remoções de DOC e DCF (%) dos ensaios de eletro *Fenton* estão apresentados na Tabela 11.

Figura 19: Remoção de DOC nas soluções de diclofenaco 10 mg L⁻¹ e 0,2 mmol L⁻¹ de sulfato de sódio (DCF10-E2) aplicando-se EO/EC e eletro Fenton (EF) nas seguintes concentrações: 10 mg L⁻¹ (EF10); 50 mg L⁻¹ (EF50); 100 mg L⁻¹ (EF100); 150 mg L⁻¹(EF150). a. Resultados em concentração - mg L⁻¹; b. Resultados de remoção em porcentagem.



Fonte: Autoral (2019).

Figura 20: Remoção de DCF nas soluções de diclofenaco 10 mg L⁻¹ e 0,2 mmol L⁻¹ de sulfato de sódio (DCF10-E2) aplicando-se EO/EC eletro Fenton (EF) nas seguintes concentrações: 10 mg L⁻¹ (EF10); 50 mg L⁻¹(EF50); 100 mg L⁻¹(EF100); 150 mg L⁻¹(EF150). a. Resultados em concentração - mg L⁻¹; b. Resultados de remoção em porcentagem.



Observa-se que a remoção de DOC ao longo do tempo de aplicação de potencial de 5V_{cc} por 30, 60 e 120 minutos, utilizando 150 mg L⁻¹ de FeSO₄ (EF150) (Figura 19) aumentou gradualmente, alcançando respectivamente 15,1%, 17,3% e 19,5%. Comportamento semelhante pode ser observado na remoção de diclofenaco em relação às dosagem citadas, onde se alcançou 9,1%, 8,8% e 10,8% de remoção do fármaco ao longo do tempo de aplicação de potencial (Figura 20).

Tabela 11: Coeficiente de correlação de Pearson entre tempos de aplicação de
potencial (min) e remoção de DOC (%), remoção de DCF (%); Correlação entre
remoção de DOC (%) e DCF (%) para os ensaios de EO/EC associados às
dosagens de sulfato ferroso (EF).

	Amostras			
	EF10	EF50	EF100	EF150
Tempos de aplicação de potencial / Remoção de DOC (%)	-0,68	0,10	0,75	0,98
Tempos de aplicação de potencial / Remoção de DCF (%)	0,73	0,79	1,00	0,88
Remoção de DOC (%) / Remoção de DCF (%)	-1,00	-0,54	0,79	0,78
		1 (0 0 1 0)		

Fonte: Autoral (2019)

O coeficiente de Pearson entre os tempos de aplicação de potencial entre 30 e 120 minutos e a remoção de DOC e de DCF nos ensaios de eletro *Fenton* (EF) utilizando-se 150 mg L⁻¹ de sulfato ferroso resultaram em uma correlação de 0,98 e 0,88, respectivamente. Esses resultados mostram forte dependência entre a aplicação de potencial e a remoção de diclofenaco e de carga orgânica solúvel nos ensaios de EO/EC associados ao sulfato ferroso (EF), diferente do que se encontrou nos ensaios de EO/EC somados a peroxidação (P). Levando-se em consideração que a remoção de DOC no ensaio utilizando H₂O₂ 150 mg L⁻¹ (P150), após 120 minutos de aplicação de potencial, alcançou 7,7% e a remoção de DOC no ensaio de EF a 150 mg L⁻¹ (EF150), após o mesmo tempo de aplicação de potencial, alcançou 19,5%, nota-se que o ensaio de EF levou a uma maior remoção da matéria orgânica solúvel do que os ensaios de potenciação. No entanto, a remoção de diclofenaco no ensaio de EF150 alcançou apenas 10,8% contra 25,4% de remoção no ensaio de potenciação P150, ambos após 120 minutos.

Por outro lado, a correlação entre a remoção de DOC (%) e remoção de DCF (%) nos ensaios de EF com 10 mg L^{-1} de sulfato ferroso (EF10), entre 30 e 120 minutos de aplicação de potencial, foi de -1. Esse resultado, similar a correlação entre a remoção de DOC e DCF nos ensaios de peroxidação com 150 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio (P150) demostrados na Tabela 11, pode-se dizer que o mecanismo de degradação do diclofenaco por EO/EC aliado à EF com concentração de sulfato ferroso de 10 mg L⁻¹ (EF10), quando se aplicam 5V_{cc} por tempos de 30 a 120 minutos, se assemelha àquele discutido anteriormente na peroxidação, conforme descrito por Kanakaraju, Glass e Oelgemoller (2018). O íon ferroso, quando entra em contato com o peróxido de hidrogênio em solução, se oxida fornecendo seu elétron para a quebra do peróxido de hidrogênio, que dará origem ao radical HO[•], propiciando a degradação do diclofenaco por peroxidação. Mas, ao se aumentar a concentração de sulfato ferroso no meio para 150 mg L⁻ ¹(EF150), disponibilizando-se mais Fe²⁺ na solução, passa a haver uma maior remoção do diclofenaco presente, sem que se possa inferir que houve solubilização de subprodutos. Ghatak (2014), ao utilizar-se de eletrodos de platina e aço para remoção de diclofenaco por eletro coagulação seguida de eletro oxidação aplicando 4V_{cc} de potencial, observou que o excesso de íons Fe²⁺ em solução forma complexos insolúveis com o sítio ácido do diclofenaco (RCOO⁻), promovendo sua remoção por eletro coagulação guando aplica-se EO/EC por eletrodos de aço e

platina. Dessa forma, embora tenha havido maior remoção de matéria orgânica solúvel nos ensaios de EF do que nos de peroxidação, essa remoção se deu em parte por degradação do fármaco e em parte por coagulação direta do diclofenaco pelos íons Al³⁺ em solução.

Nas Figuras 21 e 22 apresentam-se as remoções de DOC e DCF relativas aos ensaios de degradação de diclofenaco na solução 10 mg L⁻¹ contendo sulfato de sódio 0,2 mmol L⁻¹ como eletrólito (DCF10-E2) utilizando-se reagente de *Fenton*: 10 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 10 mg L⁻¹ de FeSO₄ (RF10); 50 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 50 mg L⁻¹ de FeSO₄ (RF50); 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 100 mg L⁻¹ de FeSO₄ (RF100); 150 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 150 mg L⁻¹ de FeSO₄ (RF150).

Figura 21:Remoção de DOC nas soluções de diclofenaco 10 mg L⁻¹ (DCF10-E2) aplicando-se reagente de Fenton nas seguintes concentrações: 10 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 10 mg L⁻¹ de FeSO₄ (RF10); 50 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 50 mg L⁻¹ de FeSO₄ (RF50); 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 100 mg L⁻¹ de FeSO₄ (RF100); 150 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 150 mg L⁻¹ de FeSO₄ (RF150). a. Resultados em concentração - mg L⁻¹; b. Resultados de remoção em porcentagem.


Figura 22: Remoção de DCF nas soluções de diclofenaco 10 mg L⁻¹ (DCF10-E2) aplicando-se reagente de Fenton nas seguintes concentrações: 10 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 10 mg L⁻¹ de FeSO₄ (RF10); 50 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 50 mg L⁻¹ de FeSO₄ (RF50); 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 100 mg L⁻¹ de FeSO₄ (RF100); 150 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 150 mg L⁻¹ de FeSO₄ (RF150). a. Resultados em concentração - mg L⁻¹; b. Resultados de remoção em porcentagem.





Os resultados de remoção de DOC e DCF apresentados, respectivamente, nas Figuras 21 e 22 mostram que foi possível alcançar uma redução aproximada de 59% no DOC das amostras onde se aplicou o reagente de *Fenton* 50 mg L⁻¹ H₂O₂ com 50 mg L⁻¹ FeSO₄ (RF50), bem como reduções de DOC de aproximadamente 47% e de DCF de quase 60%, nas dosagens combinadas de 150 mg L⁻¹ H₂O₂ com 150 mg L⁻¹ FeSO₄ (RF150). Assim, o mecanismo de ação se mostra semelhante ao anteriormente discutido, onde a presença de íons Fe²⁺ associados ao peróxido de hidrogênio levam a formação de radicais HO[•] que, por sua vez, reagem com o diclofenaco, gerando intermediários hidroxilados mais solúveis do que o fármaco em si (KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2008; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).

Portanto, os resultados mostram que o reagente de *Fenton* não só possui capacidade de converter o diclofenaco em outras formas orgânicas, como também foi a forma de tratamento mais eficaz de mineralização do diclofenaco testado nas condições testadas nesse trabalho.

5.3. Ensaios de degradação em água servida tratada

O presente trabalho avaliou a ação da EO/EC com eletrodos de alumínio sobre a remoção de DOC e DCF em amostra de água servida tratada (AST) fortificada com 2 mg L⁻¹ de diclofenaco.

Com base nos resultados obtidos a partir dos ensaios de remoção nas soluções de diclofenaco 50 e 10 mg L⁻¹, optou-se por restringir os ensaios em AST à aplicação de potencial elétrico de 5V_{cc} por 120 minutos, já que essas condições da EO/EC foram as que apresentaram melhores resultados de remoção de COD e diclofenaco nos ensaios preliminares com amostras sintéticas.

Os resultados de remoção de DOC e DCF dos ensaios de EO/EC realizados nas amostras de AST provenientes da estação de tratamento Jesus Netto, fortificadas com 2 mg L⁻¹ de diclofenaco, estão apresentados na Figura 24. Foram apresentados, ainda, os resultados de remoção por: coagulação química utilizando 300 mg L⁻¹ de sulfato de alumínio (AST-Coag); EO/EC e peroxidação utilizando 300 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio (AST-P); EO/EC e 150 mg L⁻¹ de sulfato ferroso (AST-EF); Reagente de *Fenton* utilizando 300 mg L⁻¹ de sulfato ferroso (AST-RF); EO/EC somado ao reagente de *Fenton* utilizando 300 mg L⁻¹ de sulfato ferroso (AST-RF); EO/EC somado ao reagente de *Fenton* utilizando 300 mg L⁻¹ de sulfato ferroso (AST-RF).

Figura 23: Remoção de DOC e DCF dos ensaios de EO/EC realizados nas amostras de água servida tratada fortificadas com 2 mg L⁻¹ de diclofenaco (AST) por: coagulação química utilizando 300 mg L⁻¹ de sulfato de alumínio (AST-Coag); EO/EC e peroxidação utilizando 300 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio (AST-P); EO/EC e 150 mg L⁻¹ de sulfato ferroso (AST-EF); Reagente de Fenton utilizando 300 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e 150 mg L⁻¹ de sulfato ferroso (AST-RF); EO/EC somado ao reagente de Fenton utilizando 300 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e 150 mg L⁻¹ de sulfato ferroso (AST-EF).



Fonte: Autoral (2019).

Partindo-se das concentrações iniciais (T_{zero}) de DOC de 5,15 ± 0,04 mg L⁻¹ e de DCF de 2,00 ± 0,05 mg L⁻¹, nota-se pouca diferença entre os ensaios de EC/EO peroxidação e coagulação química , pois a remoção de matéria orgânica solúvel variou, aproximadamente, entre 8 e 10% apenas. No entanto, ao se avaliar os ensaios onde o reagente de *Fenton* foi utilizado, pode-se perceber uma degradação de matéria orgânica mais elevada, variando, respectivamente, entre 20 e 25% para o processo de eletro *Fenton* (AST-EF) e para o reagente de *Fenton* sem EO/EC (AST-RF).

Esse comportamento é análogo ao encontrado nos ensaios de degradação realizados nas amostras de diclofenaco contendo 10 mg L⁻¹ (DCF10-E2) apresentados e discutidos na seção 5.2.1, demonstrando que o processo de EO/EC utilizando eletrodos de alumínio não é eficiente na remoção do diclofenaco, bem como de matéria orgânica recalcitrante da amostra de efluente, sem a utilização concomitante de mais oxidantes para apoiar a formação de compostos ativos capazes de provocar a quebra da molécula do fármaco. Destaca-se o resultado da

aplicação dos processos de EO/EC associados ao reagente de *Fenton* utilizando 300 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e 150 mg L⁻¹ de sulfato ferroso (AST-ERF), que alcançou a remoção de 44,9% de matéria orgânica e pouco mais de 85% de DCF. Esse resultado está de acordo com os obtidos por Ghatak (2014), que aumentou a eficiência de degradação de diclofenaco de aproximadamente 20% para 81%, partindo de 50 mg L⁻¹ de diclofenaco, ao aplicar o reagente de *Fenton* associado a eletro oxidação e eletrocoagulação, porém utilizando eletrodos de platina, aço e alumínio.

O consumo de corrente oscilou entre 0,05 e 0,22 A, entre os 30 e 120 minutos de ensaio, aplicando-se $5V_{cc}$ de potencial. Calculando-se a potência consumida em Watts (W), os ensaios alcançaram um consumo de potencia máximo de 3,7 kWh.m⁻³. O custo industrial da eletricidade no estado de São Paulo em agosto de 2019, somando-se os impostos, era de R\$ 0,57 kWh (ENEL, 2019). Dessa forma, o custo energético para se tratar cada m⁻³ pela técnica de EC/EO proposta seria de R\$ 2,11 h⁻¹.

A ação conjunta do reagente de *Fenton* e o processo de EO/EC proposto se mostrou mais eficaz na remoção de DOC do que o processo de degradação pelo reagente de Fenton sozinho, cada um atingindo, aproximadamente, 45 e 19% de remoção, respectivamente, anda que as remoções de diclofenaco tenham sido próximas para os dois sistemas, aproximadamente 85 e 84%, respectivamente.

Nesse sentido, buscou-se entender a diferença entre os dois processos. repetindo-se os ensaios de degradação por EO/EC associado ao reagente de *Fenton* (AST-ERF), porém utilizou-se primeiro os reagentes de *Fenton* - nas amostras e, após 30 minutos do início do ensaio, prosseguiu-se com a aplicação de potencial de 5 V_{cc} por 90 minutos (AST-EO/EC), completanto 120 minutos de ensaio conjunto EO/EC + *Fenton*. Os resultados de remoção de DOC e DCF desses ensaios estão apresentados na Figura 25.

Figura 24: Remoção de DOC e DCF após aplicação do reagente de Fenton (AST-RF) utilizando 300 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e 150 mg L⁻¹ de sulfato ferroso seguido da EO/EC em amostras de AST (AST-EO/EC) fortificadas com 2 mg L⁻¹ de diclofenaco.



Fonte: Autoral (2019).

Os resultados de remoção de DOC e DCF são similares aos obtidos nos ensaios de degradação por RF e ERF realizados anteriormente, já que ambos alcançaram pouco mais de 85% de remoção de diclofenaco e repetiram o comportamento no que tange a remoção de DOC em comparação com os ensaios onde se aplicou a EO/EC juntamente com o reagente de *Fenton* desde o início do tratamento. Submetendo-se os resultdos de remoção de DOC a analise estatistica por "t" de Student, pôde se demostrar que há diferença entetística entre os resultados de remoção peo reativo de Fenton (RF) e após a aplicação da EC/EO, pois o resultado do "t" calculado foi superior ao "t" tabelado, conforme indicado na Tabela 12.

Tabela 12: Resultados da avaliação de T de Student para resultados de remoção de DOC após os ensaios com reativo de Fenton e o processo de EC/EO.

	Variável 1	Variável 2
Média	3,2548	2,5069
Variância	0,046653347	0,00442458
Observações	4	4
gl	4	-
t Calculado	6,618459243	-
P(T<=t) bi-caudal	0,002702448	-
t crítico bi-caudal	2,776445105	-
	Founday Austanal (0010)	

Fonte: Autoral (2019).

Verifica-se que a degradação do diclofenaco ocorreu, novamente, pela ação conjunta do Fe²⁺ com o H₂O₂, conforme descrito por Kanakaraju, Glass e

Oelgemoller (2018) e o aumento na remoção de DOC, de aproximadamente 25% obtido apenas com a aplicação de RF, para 37% de remoção de DOC obtido após a aplicação de 5 V_{cc} demonstrando que o EO/EC proposto atuou apenas sobre a matéria orgânica solúvel e de caráter menos recalcitrante.

Com o intuito de avaliar se o fator limitante para a remoção de diclofenaco na aplicação conjunta de EO/EC e o reativo de *Fenton* (ERF) seria a ação dos compostos químicos ou da ação da EO/EC na amostra de AST fortificada, avaliou a remoção de DOC e DCF em amostras de AST fortificadas com 0,1; 0,5 e 2,0 mg L⁻¹ de diclofenaco. Repetiu-se, então, as etapas de aplicação de 5V_{cc} por 120 minutos associada a 300 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e 150 mg L⁻¹ de sulfato ferroso. Os resultados estão apresentados na Figura 26.





Fonte: Autoral (2019).

As remoções de DCF obtidas (Figura 26) são equivalentes àquelas encontradas nos ensaios de degradação por EO/EC na AST fortificada com diclofenaco 2 mg L⁻ ¹ (Figura 24) na utilização do reagente de *Fenton* associada ao EO/EC (ERF). Concomitantemente, enquanto há a remoção de DCF, a carga orgânica dissolvida (DOC) removida diminui, pois há quantidades menores de carbono orgânico dissolvido nas amostras devido a menor concentração de diclofenaco, indicando que há mineralização do composto. Observou-se, ainda, que na presença de excesso de agentes oxidantes (300 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio e 150 mg L⁻¹ de sulfato ferroso), tanto nas amostras de AST contendo de 0,1 mg L⁻¹ a 2,0 mg L⁻¹ de diclofenaco, não se conseguiu aumentar a remoção do fármaco além de aproximadamente 87%, possivelmente devido às reações de terminação radicalar já discutidas anteriormente. Loos e colaboradores (2018), utilizando- um efluente sintético contendo 0,5 mg L⁻¹ de DCF, após 180 minutos de aplicação de potencial suficiente para gerar 0,9 A de corrente consumida em um eletrodo de BDD, chegou a 73,7% de remoção. Os autores não atribuíram a eficiência à limitação na transferência de massa (radicais gerados nos eletrodos), mas à velocidade de degradação do fármaco (a reação de degradação é mais lenta do que a de geração de radicais no eletrodo).

Assim, fica evidente que a remoção do DCF como poluente em águas servidas é mais eficaz quando se faz a aplicação de EO/EC de forma combinada com POAs convencionais, como peroxidação e o reagente de Fenton. Dos processos de tratamento avançados testados, o processo por EO/EC utilizando-se eletrodos de alumínio sozinho foi o menos eficaz na remoção do fármaco bem como, os processos de remoção por reagente de Fenton e Eletro Fenton foram respectivamente, os mais eficazes. No entanto, para 120 minutos de aplicação de potencial, o custo energético de R\$ 4,22 m⁻³ pode se mostrar uma barreira para aplicação real da técnica proposta.

6. Conclusão

O sistema de EO/EC proposto remove matéria orgânica dissolvida e diclofenaco em água servida tratada, desde que em concentrações inferiores a 2 mg L⁻¹, alcançando pouco mais de 82% de remoção, quando associado a outros processos oxidativos avançados. Ensaios de degradação utilizando-se o reagente de *Fenton* (RF) antes da aplicação de potencial (EO/EC) demonstraram que o principal responsável pela degradação do diclofenaco foram os agentes químicos utilizados no RF, ficando o processo de EO/EC responsável pela remoção do carbono orgânico dissolvido residual. No entanto, o reagente de *Fenton* foi até 3 vezes mais eficaz na remoção de carbono orgânico dissolvido e quase 6 vezes mais eficaz na remoção de diclofenaco do que os tratamentos realizados pelo eletro *Fenton*. O reagente de *Fenton*, associado ao EO/EC, alcançou remoção de 44,9% de matéria orgânica e 85,2 % de diclofenaco após 120 minutos de aplicação de 5V_{cc} de potencial. A combinação dos processos de EO/EC e reagente de *Fenton* (ERF) foi a mais eficiente na remoção de diclofenaco, seguida da aplicação conjunta da EO/EC com eletro *Fenton*. A aplicação de peróxido de hidrogênio em concentrações acima de 100 mg L⁻¹ para degradação de diclofenaco apresentou a desvantagem de formar subprodutos da degradação mais solúveis do que o composto original, que não foram removidos pelo EO/EC proposto.

No que tange a ação da eletro oxidação associada à eletro coagulação (EO/EC) nas soluções e águas servidas, concluiu-se que, embora a corrente consumida sofra influência da presença de eletrólitos na amostra, esse fator não se mostrou limitante aos processos de tratamento propostos. O sistema de EO/EC foi capaz de agir sem a ajuda de agentes químicos sobre a matéria orgânica dissolvida presente nas amostras, alcançando remoção do fármaco diclofenaco abaixo de 10% nas soluções de 50 mg L⁻¹ e, aproximadamente, 20% nas águas servidas tratadas fortificadas com 2 mg L⁻¹, após 120 min de aplicação de 5V_{cc} de potencial.

Dessa forma, o processo de eletro oxidação e eletro coagulação proposto pode ser aplicado na remoção do fármaco diclofenaco em águas servidas urbanas após tratamento, como etapa de polimento, desde que associado com outros processos oxidativos avançados. No entanto o custo energético de R\$ 4,22 m⁻³ para 120 minutos de aplicação de potencial pode se mostrar uma barreira para aplicação real da técnica proposta.

7. Referências Bibliográficas:

ACUNA, V. et al. Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example. **Environment International**, v. 85, p. 327–333, 2015.

AGUILAR-LIRA, G. Y. et al. New insights on diclofenac electrochemistry using graphite as working electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 794, n. April, p. 182–188, 2017.

AHMED, M. B. et al. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review.

Journal of Hazardous Materials, v. 323, p. 274–298, 2017.

ALVARINO, T. et al. Chemosphere A UASB reactor coupled to a hybrid aerobic MBR as innovative plant con fi guration to enhance the removal of organic micropollutants. **Chemosphere**, v. 144, p. 452–458, 2016.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd edition. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2012.

AQUINO, S. F. DE; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. DE L. Remoção de fármacos e desreguladores endócrinos em estações de tratamento de esgoto: revisão da literatura. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, n. 3, p. 187–204, 2013.

ARCHER, E. et al. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. **Chemosphere**, v. 174, p. 437–446, 2017.

BARBOSA, M. O. et al. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495. **Water Research**, v. 94, p. 257–279, 1 maio 2016.

BARRERA-DÍAZ, C. E. Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales. Reverté, 2014.

BARRERA-DÍAZ, C. E.; BALDERAS-HERNÁNDEZ, P.; BILYEU, B. Electrocoagulation: Fundamentals and Prospectives. Electrochemical Water and Wastewater Treatment, p. 61–76, 2018.

BARROS, A. L. C. DE; SCHMIDT, F. F.; AQUINO, S. F. DE. Determination of nine pharmaceutical active compounds in surface waters from Paraopeba River Basin in Brazil by LTPE-HPLC-ESI-MS / MS. Environmental Science and Pollution Research, v. 25, n. 20, p. 19962–19974, 2018.

BELVER, C. et al. Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. In: **Nanoscale Materials in Water Purification**. p. 581–651. 2018

BRILLAS, E. et al. Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous

medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. **Chemosphere**, v. 79, n. 6, p. 605–612, 2010.

CARVALHO, R. N. DE et al. JRC Technical Report: Development of the first Watch List under the Environmental Quality Standards Directive. EUR 27142. [s.l.] Europeian Comission, 2015.

CHAPLIN, B. P. Advantages, Disadvantages, and Future Challenges of the Use of Electrochemical Technologies for Water and Wastewater Treatment. 1. ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.

CHENG, H. et al. Permanganate oxidation of diclofenac: The pH-dependent reaction kinetics and a ring-opening mechanism. **Chemosphere**, v. 136, p. 297–304, 2015.

CHENG, L.; YAN, K.; ZHANG, J. Integration of graphene-hemin hybrid materials in an electroenzymatic system for degradation of diclofenac. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 980–987, 2016.

CHONG, S. et al. Diclofenac degradation in water by FeCeOxcatalyzed H2O2: Influencing factors, mechanism and pathways. **Journal of Hazardous Materials**, v. 334, p. 150–159, 2017.

CHRISTOU, A. et al. Corrigendum to: "Long-term wastewater irrigation of vegetables in real agricultural systems: Concentration of pharmaceuticals in soil, uptake and bioaccumulation in tomato fruits and human health risk assessment." [Water Res. 109 (2017) 24–34] (S004313541. Water Research, v. 119, p. 312, 2017.

COELHO, A. D. et al. Effects of ozone pre-treatment on diclofenac: Intermediates, biodegradability and toxicity assessment. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 11, p. 3572–3578, 2009.

COMNINELLIS, C.; CHEN, G. **Electrochemistry for the environment**. Springer New York Dordrecht Heidelberg London, 2010.

COMPANHIA DE SANEAMENTO DO ESTADO DE SÃO PAULO, S. **Apresentação sobre a ETE Jesus Netto**. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/uploads/file/ap_ass_meio_amb.pdf>. CORIA, G.; NAVA, J. L.; CARREÑO, G. Electrooxidation of Diclofenac in Synthetic Pharmaceutical Wastewater Using an Electrochemical Reactor Equipped with a Boron Doped Diamond Electrode. v. 58, n. 3, p. 303–308, 2014.

COSTA, E. M. F. et al. Effects of endocrine disruptors in the development of the female reproductive tract. **Arquivos brasileiros de endocrinologia e metabologia**, v. 58, n. 2, p. 153–61, 2014.

DECISÃO DE EXECUÇÃO (UE) 2015/495 DA COMISSÃO DE 20 DE MARÇO. Lista de substâncias para monitorização a nível a União no domínio da política da água. **Jornal Oficial da União Europeia**, v. 2015, n. 78, p. 40–42, 2015.

DINIZ, M. S. et al. Ecotoxicity of ketoprofen, diclofenac, atenolol and their photolysis byproducts in zebrafish (Danio rerio). **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 282–289, 2015.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. In: **Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes**. P. 7-37, 2001.

DONG, R. et al. Occurrence and discharge of pharmaceuticals and personal care products in dewatered sludge from WWTPs in Beijing and Shenzhen. **Emerging Contaminants**, v. 2, n. 1, p. 1–6, 2016.

EBELE, A. J.; ABOU-ELWAFA ABDALLAH, M.; HARRAD, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. **Emerging Contaminants**, v. 3, n. 1, p. 1–16, 2017.

ELLIS, J. B. Assessing sources and impacts of priority PPCP compounds in urban receiving waters. p. 1–10, 2008.

ENEL. **ENEL - Preço da energia elétrica**. Disponível em: https://www.eneldistribuicaosp.com.br/para-sua-casa/impostos-e-outros-encargos. Acesso em: 18 set. 2019.

FAN, H. et al. Contribution of sludge adorption and biodegradation to the removal of five pharmaceuticals in a submerged MBR.pdf. v. 88, p. 101–107, 2014.

FARIA, E. R. et al. An environmentally friendly electrochemical reactor for the

degradation of organic pollutants in the total absence of a liquid electrolyte: A case study using diclofenac as a model pollutant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 3873–3881, 2017.

FIGUEIREDO, D. B. F.; DA SILVA, J. A. J. Desvendando os Mistérios do Coeficiente de Correlação de Pearson (r). Revista Política Hoje - ISSN: 0104-7094, v. 18, n. 1, p. 115–146, 2010.

GAO, G. et al. Mechanism of enhanced diclofenac mineralization by catalytic ozonation over iron silicate-loaded pumice. **Separation and Purification Technology**, v. 173, p. 55–62, 2017.

GHATAK, H. R. Comparative removal of commercial diclofenac sodium by electro-oxidation on platinum anode and combined electro-oxidation and electrocoagulation on stainless steel anode. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 35, n. 19, p. 2483–2492, 2014.

GUSSEME, B. DE et al. Catalytic dechlorination of diclofenac by biogenic palladium in a microbial electrolysis cell. **Microbial Biotechnology**, v. 5, n. 3, p. 396–402, 2012.

HOMEOSTASIS. Miller-Keane Encyclopedia and Dictionary of Medicine, Nursing, and Allied Health, Seventh EditionRetrieved March 20, 2017 from http://medical-dictionary.thefreedictionary.com/homeostasis. 2003.

HUANG, Q. et al. Enhanced adsorption of diclofenac sodium on the carbon nanotubes-polytetrafluorethylene electrode and subsequent degradation by electroperoxone treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 488, p. 142– 148, 2017.

HUGHES, A. E. et al. Characterisation of surface preparation of 2024 aluminium alloy for conversion coating. **Materials Science and Technology**, v. 12, n. 11, p. 928–936, 1996.

JI, Z. Electrochemical degradation of diclofenac for pharmaceutical wastewater treatment. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, p. 7807–7816, 2017.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation

process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, n. 1–2, p. 189–207, 2018.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. **Water Research**, v. 42, n. 13, p. 3498–3518, 2008.

LIU, Q. et al. Factors that have an effect on degradation of diclofenac in aqueous solution by gamma ray irradiation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 18, n. 7, p. 1243–1252, 2011.

LIU, Y. et al. Toxic effects of diclofenac on life history parameters and the expression of detoxification-related genes in Daphnia magna. **Aquatic Toxicology**, v. 183, p. 104–113, 2017.

LONAPPAN, L. et al. Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review. **Environment International**, v. 96, p. 127–138, 2016.

LOOS, G. et al. Electrochemical oxidation of key pharmaceuticals using a boron doped diamond electrode. **Separation and Purification Technology**, v. 195, n. August 2017, p. 184–191, 2018a.

LOOS, R. et al. Review of the 1st Watch List under the Water Framework Directive and recommendations for the 2nd Watch List. 1. ed. JRC Science Hub, 2018b.

MEMMERT, U. et al. Diclofenac: New data on chronic toxicity and bioconcentration in fish. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 32, n. 2, p. 442–452, 2013.

MICHAEL, I. et al. Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono)photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 1015–1027, 2014.

MOUEDHEN, G. et al. Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 1, p. 124–135, 2008.

MUSSA, Z. H. et al. Pseudo first order kinetics and proposed transformation products pathway for the degradation of diclofenac using graphite–PVC composite as anode. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 72, p. 37–44, 2017.

NEVES, C. M. B. et al. Oxidation of diclofenac catalyzed by manganese porphyrins: Synthesis of novel diclofenac derivatives. **RSC Advances**, v. 2, n. 19, p. 7427–7438, 2012.

O'NEIL, M. . The Merck Index. An Encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals, p. 876, 2001.

OZDEMIR, G. et al. Acute and chronic responses of denitrifying culture to diclofenac. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 112–120, 2015.

ÖZTÜRK, H. et al. Electrocatalytic Degradation of Phenol by the Electrooxidation–Electrocoagulation Hybrid Process: Kinetics and Identification of Degradation Intermediates. **Journal of Environmental Engineering**, v. 145, n. 5, p. 04019014, 2019.

PASQUINI, N. C. Journal of Biology & Pharmacy and Agricultural Management. Journal of Biology & Pharmacy and Agricultural Management, v. 14, n. jan/mar, p. 1–9, 2018.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, n. 0, p. 3–27, 2014.

PLAKAS, K. V. et al. Toward the development of a novel electro-fenton system for eliminating toxic organic substances from water. Part 1. in situ generation of hydrogen peroxide. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 39, p. 13948–13956, 2013a.

PLAKAS, K. V et al. Efficient Degradation of Recalcitrant Pharmaceuticals By a Novel Electro-Fenton System: the Case of Diclofenac. **13th International Conference on Environmental Science and Technology Athens, Greece**, n. September, p. 1–8, 2013b.

POURNAGHI-AZAR, M. H.; HABIBI-A, B. Preparation of a platinum layermodified aluminum electrode by electrochemical and electroless cementations and its use for the electrooxidation of methanol. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 580, n. 1, p. 23–34, 2005.

PRASKOVA, E. et al. Assessment of diclofenac LC50 reference values in juvenile and embryonic stages of the zebrafish (Danio rerio). **Polish Journal of Veterinary Sciences**, v. 14, n. 4, p. 545–549, 2011.

PRIETO-RODRÍGUEZ, L. et al. Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. **Water Research**, v. 47, n. 4, p. 1521–1528, 2013.

RAZMI-NERBIN, H.; POURNAGHI-AZAR, M. H. Nickel pentacyanonitrosylferrate film modified aluminum electrode for electrocatalytic oxidation of hydrazine. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 6, n. 2, p. 126–133, 2002.

RIZZO, L. et al. Degradation of diclofenac by TiO2photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. **Water Research**, v. 43, n. 4, p. 979–988, 2009.

ROCHA, R. S. et al. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H2O2/fenton em reator eletroquímico. **Quimica Nova**, v. 32, n. 2, p. 354–358, 2009.

ROSAL, R. et al. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 578–588, 2010.

SHINDE, N. G. et al. Pharmaceutical Forced Degradation Studies with Regulatory Consideration. **Asian J. Res. Pharm. Sci**, v. 3, n. 4, p. 178–188, 2013.

SIFUNA, F. W. et al. Comparative studies in electrochemical degradation of sulfamethoxazole and diclofenac in water by using various electrodes and phosphate and sulfate supporting electrolytes. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 51, n. 11, p. 954–961, 2016.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A

review. Environment International, v. 40, n. 1, p. 212–229, 2012.

SZYMONIK, A.; LACH, J.; MALIŃSKA, K. Fate and removal of pharmaceuticals and illegal drugs present in drinking water and wastewater. **Ecological Chemistry and Engineering S**, v. 24, n. 1, p. 65–85, 2017.

TABESHNIA, M. et al. Electro-oxidation of some non-steroidal anti-inflammatory drugs on an alumina nanoparticle-modified glassy carbon electrode. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 34, n. 1, p. 35–45, 2010.

TAHERAN, M. et al. Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management, v. 10, n. February, p. 122–126, 2018.

TANYOL, M.; OGEDEY, A.; OGUZ, E. COD removal from leachate by electrocoagulation process: Treatment with monopolar electrodes in parallel connection. **Water Science and Technology**, v. 77, n. 1, p. 177–186, 2018.

TAVAZZI, S. et al. Water Framework Directive Watch List Method Analysis of diclofenac in water. 2014.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse. 4. ed. Mcgraw Hill, 2004. v. 3

TEODOSIU, C. et al. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p. 1210–1221, 2018.

TIEDEKEN, E. J. et al. Monitoring, sources, receptors, and control measures for three European Union watch list substances of emerging concern in receiving waters – A 20 Year systematic review. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1140–1163, 2017.

USEPA. Occurrence of Contaminants of Emerging Concern in Wastewater From Nine Publicly Owned Treatment Works. EPA-821-R-09-009. n. August, p. 85, 2009.

USEPA. Treating Contaminants of Emerging Concern. A Literature Review Database. n. August, p. 100, 2010.

VEDENYAPINA, M. D. et al. Kinetics and mechanism of the deep electrochemical

oxidation of sodium diclofenac on a boron-doped diamond electrode. Russian Journal of Physical Chemistry A, v. 87, n. 8, p. 1393–1396, 2013.

VIENO, N.; SILLANPÄÄ, M. Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - A review. **Environment International**, v. 69, p. 28–39, 2014.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). Possible developmental early effects of endocrine disrupters on child health. p. 1–84, 2012.

YANG, X. et al. Bioresource Technology Characterizing membrane foulants in MBR with addition of polyferric chloride to enhance phosphorus removal. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 20, p. 9490–9496, 2011.

YILMAZ NAYIR, T.; KARA, S. Container washing wastewater treatment by combined electrocoagulation–electrooxidation. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 53, n. 10, p. 1592–1603, 2018.

YU, H. et al. Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments. **Water Research**, v. 47, n. 5, p. 1909–1918, 2013.

ZHANG, H. et al. Effect of ferric chloride on fouling in membrane bioreactor. v. 63, p. 341–347, 2008.

ZHAO, X. et al. Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 17, p. 4172–4179, 2009.

ZWIENER, C.; FRIMMEL, F. H. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. **Water Research**, v. 34, n. 6, p. 1881–1885, 2000.