



Remoção de fármacos de águas residuais por processos avanços de tratamento

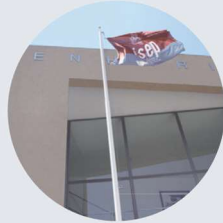
CARLOS MIGUEL ROCHA BARBOSA

novembro de 2021

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

isep



Remoção de fármacos de águas residuais por processos avançados de tratamento

CARLOS MIGUEL ROCHA BARBOSA

Novembro de 2021





Remoção de fármacos de águas residuais por processos avançados de tratamento

AUTOR

Carlos Miguel Rocha Barbosa

ORIENTAÇÃO

Doutora Olga Freitas

Doutora Sónia Figueiredo

Doutora Cristina Soares

Doutora Luísa Correia-Sá

Mestrado em Engenharia Química - Qualidade

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, ramo da Qualidade

Agradecimentos

Agradeço ao projeto Oxi-E3D e a todos os profissionais envolvidos, nomeadamente à Doutora Cristina Soares, à Doutora Luísa Correia-Sá, à Doutora Sónia Figueiredo e à Doutora Olga Freitas. Obrigado pelos ensinamentos, dedicação e simpatia.

Este trabalho de investigação foi financiado pelo Laboratório Associado de Química Verde-LAQV financiado por fundos nacionais da FCT / MCTES (UIDB / 50006/2020 e UIDP / 50006/2020) e através do projeto OXI-E3D (POCI-01-0247-FEDER-039882), patrocinado pelo Programa “Portugal 2020”, e co-financiado pelo “Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER)” através do POCI.

Também se agradece o apoio financeiro financiado com fundos nacionais através da FCT no âmbito do projeto CEECIND / 02702/2017, que permitiu a obtenção dos Biochars.

Agradeço aos meus pais por todo o esforço, sacrifício e apoio que me deram durante todos estes anos. Obrigado por me darem esta oportunidade de aprender e a esperança de um futuro promissor.

À minha irmã Ângela, agradeço todo o apoio, positivismo e amizade que sem dúvida fizeram muita diferença ao longo destes anos.

Por fim, agradeço à minha Daniela e ao meu Pipo que sempre me incentivaram a fazer mais e melhor e que estiveram sempre lá para me apoiar em todos os momentos mais desafiantes.

Muito obrigado a todos.

Resumo

A presente dissertação teve como principal objetivo a contribuição para o desenvolvimento do projeto Oxi-E3D, que consiste na otimização de um processo avançado, o processo eletroquímico 3D, para a remoção dos fármacos carbamazepina (CBZ) e diclofenac (DCF) com vista à sua aplicação no tratamento de águas residuais.

No processo eletroquímico 2D foram utilizados como elétrodos, um ânodo (boron doped diamond (BDD) ou titânio revestido com óxido de irídio e rutênio (MMO)) e um cátodo (aço inoxidável ou *carbon felt*). No processo eletroquímico 3D, que inclui o uso de um terceiro elétrodo particulado, foram usados como adsorventes, um biochar com diferentes granulometrias (1-2 mm e <75 µm) e um carvão ativado granulado comercial da marca Saratech®. As melhores condições de trabalho para os ensaios 2D da CBZ foram as seguintes: distância entre elétrodos 7,5 cm, elétrodos titânio vs aço inoxidável, concentração da solução de CBZ 10 mg/L, pH 7 e solução de cloreto de sódio 0,1 mol/L como eletrólito, as quais permitiram obter uma eficiência de remoção de 54,2% ao fim de 10 min de reação. Relativamente ao processo com o DCF, as condições de trabalho mais favoráveis foram as seguintes: distância entre elétrodos 7,5 cm, conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, concentração da solução de DCF 10 mg/L, pH 7 e solução de cloreto de sódio 0,02 mol/L como eletrólito, com as quais se conseguiu obter uma eficiência de remoção de 58,6% ao fim de 10 min de reação.

No processo eletroquímico 3D para a CBZ e para o DCF, foram usadas as mesmas condições de trabalho que nos ensaios 2D. Em relação à CBZ, o adsorvente que apresentou melhor desempenho foi o biochar 1-2 mm (saturado) com uma eficiência de remoção de 99,8% ao fim de 5 min e para o DCF, foi o biochar (saturado) com granulometria inferior a 75 µm que apresentou a melhor eficiência de remoção, 86,1% para 10 minutos de reação.

Os resultados alcançados referentes à remoção dos fármacos CBZ e DCF, que apresentam respetivamente carga neutra e negativa, são promissores para a aplicação do processo eletroquímico 3D no tratamento de águas residuais urbanas.

Palavras-chave: carbamazepina; diclofenac; processo eletroquímico 3D; biochar; carvão ativado.

Abstract

The main objective of this dissertation was to contribute to the development of the Oxi-E3D project, which consists of the optimization of an advanced process, the 3D electrochemical process, for the removal of the pharmaceuticals carbamazepine (CBZ) and diclofenac (DCF) with a view to its application in wastewater treatment.

In the 2D electrochemical process, an anode (diamond doped with boron (BDD) or titanium coated with iridium and ruthenium oxide (MMO)) and a cathode (stainless steel or carbon felt) were used as electrodes. In the 3D electrochemical process, which includes the use of a third particulate electrode, a biochar with different particle sizes (1-2 mm and <75 µm) and a commercial granular activated carbon from Saratech® were used as adsorbents. The best working conditions for the 2D tests of CBZ were as follows: distance between electrodes 7.5 cm, titanium vs stainless steel electrodes, concentration of CBZ solution 10 mg/L, pH 7 and sodium chloride solution 0.1 mol/L as electrolyte, which allowed to obtain a removal efficiency of 54.2% after 10 min of reaction. Regarding the process with DCF, the most favorable working conditions were as follows: distance between electrodes 7.5 cm, set of titanium vs stainless steel electrodes, concentration of DCF solution 10 mg/L, pH 7 and sodium chloride solution 0.02 mol/L as electrolyte, which allowed to achieve a removal rate of 58.6% after 10 min of reaction.

In the 3D electrochemical process for the CBZ and for the DCF, the same working conditions of the 2D tests were used. Regarding the CBZ, the adsorbent with the best performance was the 1-2 mm biochar (saturated) with an efficiency removal of 99,8% after 5 min reaction time, and for DCF, it was the biochar (saturated) with a particle size of less than 75 µm that presented the best removal efficiency, 86.1% after 10 min reaction time.

The results achieved regarding the removal of the pharmaceuticals CBZ and DCF, which have neutral and negative charge, respectively, are promising for the application of the 3D electrochemical process in the treatment of urban wastewaters.

Keywords: carbamazepine; diclofenac; 3D electrochemical process; biochar; activated carbon.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
Índice	vii
Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xvii
Abreviaturas	xxi
1. Introdução.....	1
1.1. Tratamentos de águas residuais	3
1.1.1. Lamas ativadas	3
1.1.2. Processos Avançados de Oxidação	4
1.1.3. Processos de Separação com Membranas	5
1.1.4. Adsorção	8
1.1.5. Processo eletroquímico 3D.....	10
1.2. Consumo de Fármacos em Portugal	11
1.3. Fármacos em Estudo	13
1.3.1 Carbamazepina	14
1.3.2 Diclofenac	15
1.4. Projeto Oxi-E3D.....	17
1.5. Objetivos do trabalho.....	17
1.6. Organização da dissertação	18
2. Descrição experimental	19
2.1. Reagentes	19

2.2. Equipamento	19
2.3. Procedimentos experimentais.....	20
2.3.1. Análise dos fármacos por cromatografia líquida (HPLC).....	20
2.3.2. Ensaio 2D e 3D.....	20
2.4. Parâmetros analisados	23
2.5. Análise estatística	24
3. Resultados e discussão	25
3.1. Carbamazepina	25
3.1.1. Processo eletroquímico 2D.....	25
3.1.1.1. Influência da distância dos elétrodos.....	25
3.1.1.2. Influência da intensidade da corrente	27
3.1.1.3. Influência do pH.....	29
3.1.1.4. Influência do material dos elétrodos	30
3.1.1.5. Influência da força iónica.....	31
3.1.2. Processo eletroquímico 3D.....	32
3.2. Diclofenac	35
3.2.1. Ensaio de adsorção	35
3.2.2. Processo eletroquímico 2D.....	36
3.2.2.1. Influência da distância dos elétrodos.....	36
3.2.2.2. Influência do pH.....	37
3.2.2.3. Influência da força iónica.....	38
3.2.2.4. Influência da concentração	39
3.2.3. Processo eletroquímico 3D.....	40
3.3. Inibição das espécies reativas.....	48
3.3.1. Identificação das espécies reativas.....	48

3.3.2. Inibidores das espécies reativas	49
4. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	53
4.1. Conclusões	53
4.2. Sugestões de trabalhos futuros	55
Anexos.....	67
Anexo A. Carbamazepina	67
Anexo B. Diclofenac.....	74
Anexo C. Ensaios de quenching.....	80

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Vias de entrada e destino dos resíduos de medicamentos no ambiente (Eco 2018).	2
Figura 1.2 - Representação do processo de separação com membranas (Pentair 2018).	6
Figura 1.3 - Capacidade de filtração de cada método e dimensão dos poros das respetivas membranas (Adaptado de (Iria 2018).	8
Figura 1.4 - Esquema do processo que ocorre entre o efluente e o carvão ativado (Adaptado de (Viana 2019).	9
Figura 1.5 - Estrutura química da carbamazepina (Índice 2020).	14
Figura 1.6 - Distribuições da eficiência de remoção de carbamazepina no estudo analisado (Adaptado) (Y. Zhang et al. 2008).	15
Figura 1.7 - Estrutura química do diclofenac (Índice 2020).	16
Figura 1.8 - Distribuições da eficiência de remoção de diclofenac no estudo analisado (Adaptado) (Y. Zhang et al. 2008).	16
Figura 2.1 - Representação da instalação experimental.....	22
Figura 3.1 - Representação gráfica dos resultados obtidos para a taxa de remoção em função do tempo para as distâncias 3,5 e 7,5 cm, utilizando os elétrodos BDD vs aço inoxidável, intensidade de corrente 0,1 A, pH 7, [NaCl] de 0,1 M e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.....	26
Figura 3.2 - Representação gráfica dos resultados obtidos para a taxa de remoção em função do tempo para as distâncias 3,5 e 7,5 cm, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável, intensidade de corrente 0,1 A, pH 7, [NaCl] de 0,1 M e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.....	26
Figura 3.3 - Representação gráfica dos resultados obtidos para a taxa de remoção em função do tempo para uma intensidade de corrente 0,1 A com distâncias entre elétrodos de 3,5 e 7,5 cm, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,1 M e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.	27
Figura 3.4 - Representação gráfica dos resultados obtidos para a taxa de remoção em função do tempo para uma intensidade de corrente 0,2 A com	

distâncias entre elétrodos de 3,5 e 7,5 cm, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,1 M e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.28

Figura 3.5 - Representação gráfica dos resultados obtidos para a taxa de remoção em função do tempo para uma intensidade de corrente 0,4 A com distâncias entre elétrodos de 3,5 e 7,5 cm, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,1 M e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.28

Figura 3.6 - Representação gráfica dos valores da percentagem de remoção da carbamazepina em função do tempo para diferentes valores de pH, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável, distância entre elétrodos de 7,5 cm, intensidade de corrente de 0,1 A, [NaCl] de 0,1 M e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.30

Figura 3.7 - Representação gráfica dos valores da percentagem de remoção da carbamazepina em função do tempo para combinações de elétrodos distintas (BDD vs aço inoxidável; titânio vs aço inoxidável; BDD vs carbon felt; titânio vs carbon felt), utilizando em cada ensaio uma distância de 7,5 cm entre elétrodos, pH 7, [NaCl] de 0,1 M, intensidade de corrente 0,1 A, e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.31

Figura 3.8 - Representação gráfica dos valores da percentagem de remoção da carbamazepina em função do tempo para diferentes valores da concentração de NaCl (0,01 e 0,1 M), utilizando a distância 7,5 cm entre elétrodos, pH 7, intensidade de corrente 0,1 A, e concentração de carbamazepina de 10 mg/L...32

Figura 3.9 - Representação gráfica dos resultados obtidos para a percentagem de remoção de carbamazepina, utilizando-se os diferentes adsorventes em estudo, uma distância entre elétrodos de 7,5 cm, a combinação de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, intensidade de corrente 0,1 A, [NaCl] de 0,1 M e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.33

Figura 3.10 - Representação gráfica dos resultados obtidos para a percentagem de remoção de carbamazepina, utilizando-se o biochar 1-2 mm em diferentes condições (seco, hidratado e saturado), distância entre elétrodos de 7,5 cm, a

combinação de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, intensidade de corrente 0,1 A, [NaCl] de 0,1 M e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.34

Figura 3.21 - Representação gráfica da comparação dos resultados obtidos para a taxa de remoção em função do tempo para as distâncias 3,5 e 7,5 cm, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] 0,1 M, intensidade de corrente 0,1 A e concentração da solução de diclofenac de 10 mg/L.36

Figura 3.22 - Representação gráfica dos valores da percentagem de remoção do diclofenac em função do tempo para diferentes valores de pH (3, 5, 7 e 9) para uma distância entre elétrodos de 7,5 cm, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável, [NaCl] 0,1 M, intensidade de corrente 0,1 A e concentração da solução de diclofenac de 10 mg/L.....37

Figura 3.23 - Representação gráfica dos valores da percentagem de remoção do diclofenac em função do tempo para diferentes valores da força iónica (0,10, 0,050, 0,020, 0,010 M), para uma distância entre elétrodos de 7,5 cm, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, intensidade de corrente 0,1 A e concentração da solução de diclofenac de 10 mg/L.....38

Figura 3.24 – Representação gráfica dos valores da percentagem de remoção do diclofenac em função do tempo para diferentes valores da concentração da solução de trabalho (2,5, 5,0, 10 e 20 mg/L) para uma distância de 7,5 cm, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] 0,1 M, intensidade de corrente 0,1 A e concentração da solução de diclofenac de 10 mg/L.39

Figura 3.25 - Representação gráfica dos resultados obtidos no processo 3D, utilizando-se 30 mg de Saratech®, com uma distância entre elétrodos de 7,5 cm, um conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A, concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.....40

Figura 3.26 - Representação gráfica dos resultados obtidos no processo 3D, utilizando-se 30, 300 e 600 mg do Biochar <75 µm, com uma distância entre elétrodos de 7,5 cm, um conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A, concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.....41

Figura 3.27 - Representação gráfica dos resultados obtidos no processo 3D, utilizando-se 30, 300 e 600 mg do Biochar <75 µm, com uma distância entre elétrodos de 7,5 cm, um conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A, concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.....42

Figura 3.28 - Comparação dos resultados obtidos processo 3D para a percentagem de remoção de diclofenac utilizando três massas (30, 300 e 600 mg) dos adsorventes Biochar <75 µm e Biochar 1-2 mm e 30 mg de Saratech®. Condições de trabalho: distância entre elétrodos de 7,5 cm, conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A e concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.....42

Figura 3.29 - Resultados obtidos para a percentagem de remoção de diclofenac utilizando Saratech® seco e saturado. Condições de trabalho: distância entre elétrodos de 7,5 cm, conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A e concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.....44

Figura 3.30 - Resultados obtidos para a percentagem de remoção de diclofenac utilizando Biochar < 75µm seco e saturado. Condições de trabalho: distância entre elétrodos de 7,5 cm, conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A e concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.....45

Figura 3.31 - Resultados obtidos para a percentagem de remoção de diclofenac utilizando Biochar 1-2 mm seco e saturado. Condições de trabalho: distância entre elétrodos de 7,5 cm, conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A e concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.....45

Figura 3.32 - Resultados obtidos para a percentagem de remoção de diclofenac utilizando os três adsorventes (Biochar 1-2 mm, Biochar < 75µm e Saratech®) secos e saturados e para o ensaio 2D. Condições de trabalho: distância entre elétrodos de 7,5 cm, conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A e concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.....47

Figura 3.33 - Percentagem de espécies de cloreto em função do pH usando uma concentração total de cloreto de 0,05 mol/L (Adaptado) (Palma-Goyes, Rivera, and Vazquez-Arenas 2019).	49
Figura 3.34 - Resultados obtidos para os valores da concentração da solução de diclofenac (após 5 minutos de processo eletroquímico) utilizando as soluções de quenching (ácido ascórbico, sulfito de sódio e tiosulfato de sódio). Condições de trabalho: distância entre elétrodos de 7,5 cm, conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A e concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.	50
Figura 3.35 - Resultados obtidos para a percentagem de remoção de diclofenac ao fim de 0 e 8 horas na ausência de quencher. Condições de trabalho: distância entre elétrodos de 7,5 cm, conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A e concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.....	51
Figura 3.36 - Resultados obtidos para a percentagem de remoção de diclofenac ao fim de 0 e 8 horas na presença de quencher. Condições de trabalho: distância entre elétrodos de 7,5 cm, conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A e concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.....	51
Figura 3.37 - Resultados médios para a percentagem de remoção de diclofenac na presença e na ausência de quencher. Condições de trabalho: distância entre elétrodos de 7,5 cm, conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A e concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.....	52

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Classificação dos regimes de lamas ativadas (Roque 2009).	4
Tabela 1.2 - Parâmetros utilizados nos diferentes processo de filtração (adaptado de Iria 2018).	7
Tabela 1.3 - Grupo de fármacos mais vendidos em Portugal em 2018 (Infarmed 2019).	12
Tabela 1.4 - Concentrações (ng/L) de fármacos frequentemente encontrados em ETAR's em Portugal (Adaptado) (Paíga et al. 2019).	13
Tabela 1.5 - Propriedades da carbamazepina (Índice 2020).	14
Tabela 1.6 - Propriedades do diclofenac (Índice 2020)	16
Tabela 2.1 - Condições do equipamento HPLC para a análise de CBZ: Coluna= Luna C18, 150´4,6 mm, 5 mm; Temperatura do forno = 35°C; Volume de injeção= 20 µL; Fluxo= 1 mL/min.	20
Tabela 2.2 - Condições do equipamento HPLC para a análise de DCF: Coluna= Luna C18, 150´4,6 mm, 5 mm; Temperatura do forno = 35°C; Volume de injeção= 20 µL; Fluxo= 1 mL/min.	20
Tabela A.1 - Valores das concentrações dos padrões e respetivas áreas.	67
Tabela A.2 - Valores da percentagem de remoção da carbamazepina para os ensaios 2D, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável.	68
Tabela A.3 - Valores da percentagem de remoção de carbamazepina e respetivos desvios padrão para as diferentes distâncias entre os elétrodos utilizados (BDD e aço inoxidável).	68
Tabela A.4 - Valores da percentagem de remoção de carbamazepina e respetivos desvios padrão para as diferentes distâncias entre os elétrodos utilizados (titânio e aço inoxidável).	69
Tabela A.5 - Valores da percentagem de remoção da carbamazepina para uma intensidade de corrente 0,1A com diferentes distâncias (3,5 e 7,5cm).	69
Tabela A.6 - Valores da percentagem de remoção da carbamazepina para uma intensidade de corrente 0,2A com diferentes distâncias (3,5 e 7,5cm).	69
Tabela A.7 - Valores da percentagem de remoção da carbamazepina para uma intensidade de corrente 0,4A com diferentes distâncias (3,5 e 7,5cm).	70

Tabela A.8 - Valores da percentagem de remoção da carbamazepina para diferentes valores de pH.....	70
Tabela A.9 - Valores da percentagem de remoção da carbamazepina para combinações de elétrodos distintas (BDD vs aço inoxidável; titânio vs aço inoxidável; BDD vs carbon felt; titânio vs carbon felt).....	71
Tabela A.10 - Valores da percentagem de remoção da carbamazepina utilizando biochar <75 µm.	71
Tabela A.11 - Valores da percentagem de remoção da carbamazepina utilizando biochar 1-2mm.	72
Tabela A.12 - Valores da percentagem de remoção da carbamazepina utilizando Saratech®.	73
Tabela B.1 - Valores das concentrações dos padrões e respetivas áreas.	74
Tabela B.2 - Valores da percentagem de remoção de diclofenac para ensaios 2D.	74
Tabela B.3 - Valores da percentagem de remoção de diclofenac e respetivos desvios padrão para as diferentes distâncias entre os elétrodos utilizados (titânio e aço inoxidável).	75
Tabela B.4 - Valores da percentagem de remoção do diclofenac para diferentes valores de pH.....	75
Tabela B.5 - Valores da percentagem de remoção do diclofenac para diferentes valores da força iónica.	76
Tabela B.6 - Valores da percentagem de remoção do diclofenac para diferentes valores de concentração.	76
Tabela B.7 - Valores da percentagem de remoção de diclofenac para uma massa de 30 mg de Saratech®.....	77
Tabela B.8 - Valores da percentagem de remoção de diclofenac para diferentes massas (30, 300 e 600 mg) do Biochar <75 µm.....	77
Tabela B.9 - Valores da percentagem de remoção de diclofenac para diferentes massas (30, 300 e 600 mg) do Biochar 1-2 mm.....	78
Tabela B.10 - Valores da percentagem de remoção de diclofenac utilizando uma massa de 30 mg de Saratech® seco e saturado.....	78

Tabela B.11 - Valores da percentagem de remoção de diclofenac utilizando uma massa de 30 mg de Biochar < 75 μm seco e saturado.	79
Tabela B.12 - Valores da percentagem de remoção de diclofenac utilizando uma massa de 30 mg de Biochar 1-2 mm seco e saturado.	79
Tabela C.1 - Condições experimentais para cada método utilizado nos ensaios das espécies reativas.	80
Tabela C.2 - Soluções preparadas para os ensaios das espécies reativas.	81
Tabela C.3 - Resultados obtidos para os valores da concentração da solução de diclofenac (sem reagir) utilizando as soluções de quenching (ácido ascórbico, sulfito de sódio e tiosulfato de sódio).	81
Tabela C.4 - Resultados obtidos para os valores da concentração da solução de diclofenac (após 5 minutos de processo eletroquímico) utilizando as soluções de quenching (ácido ascórbico, sulfito de sódio e tiosulfato de sódio).	82
Tabela C.5 - Resultados obtidos para a percentagem de remoção de diclofenac na presença de quencher (tiosulfato de sódio).	82
Tabela C.6 - Resultados obtidos para a percentagem de remoção de diclofenac sem quencher.	83

Abreviaturas

BDD - Eléctrodo de boron doped diamond

CA – Carvão ativado

CBZ – Carbamazepina

DCF – Diclofenac

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

HPLC-DAD – *High performance liquid chromatography with diode array detection* /

Cromatografia líquida de alta eficiência com deteção por díodos

MF – Microfiltração

MMO – Eléctrodo de titânio revestido com óxido de irídio e rutênio

NF – Nanofiltração

OI – Osmose Inversa

PAO – Processos Avançados de Oxidação

UF – Ultrafiltração

1. Introdução

Atualmente, a qualidade das águas residuais tem sido objeto de muita investigação e estudo, uma vez que muitos poluentes têm como destino final os rios e os oceanos. Os fármacos representam uma grande parte desses poluentes encontrados nas águas residuais, que podem ser resultantes tanto da utilização humana, como das atividades agropecuárias e aquícolas. Alguns estudos indicam que, no mínimo, 30% de um medicamento ingerido é excretado pelo organismo e libertado no meio ambiente (Ribeiro 2020).

Os medicamentos podem atingir o meio hídrico de várias formas, pela rejeição incorreta de medicamentos, uso intensivo de medicamentos na medicina humana e veterinária e a remoção incompleta dos compostos farmacêuticos nas estações de tratamento de águas residuais. Depois da sua ingestão, os medicamentos são excretados pelos organismos, na forma original ou de metabolitos, sendo transportados nas águas residuais até às estações de tratamento de águas residuais (ETAR), onde em muitos casos não são removidos na sua totalidade. No final do tratamento efetuado, a concentração de fármacos nas águas residuais é geralmente muito baixa, o que por si só não constitui um elevado risco para a população, mas a possibilidade de ocorrerem efeitos de associação entre os diversos fármacos presentes nas águas e o efeito na saúde que isso pode causar, torna-se preocupante (Quadra et al. 2018). Assim, é importante o estudo da remoção dos fármacos, para que se possam implementar novos processos de tratamento nas ETAR.

Todos os medicamentos têm um mecanismo em comum que é a capacidade de atravessar as barreiras biológicas dos organismos para chegar até o órgão afetado. Isto significa que, quando são rejeitados para o meio ambiente, alguns deles podem resistir à degradação e conseqüentemente persistirem no meio ambiente. Este facto pode resultar numa acumulação ao longo da cadeia trófica, levando a que estas substâncias tóxicas possam contaminar os seres humanos.

Na Figura 1.1 é possível observar um esquema do processo de entrada e do respetivo destino dos medicamentos, nas várias áreas de aplicação.

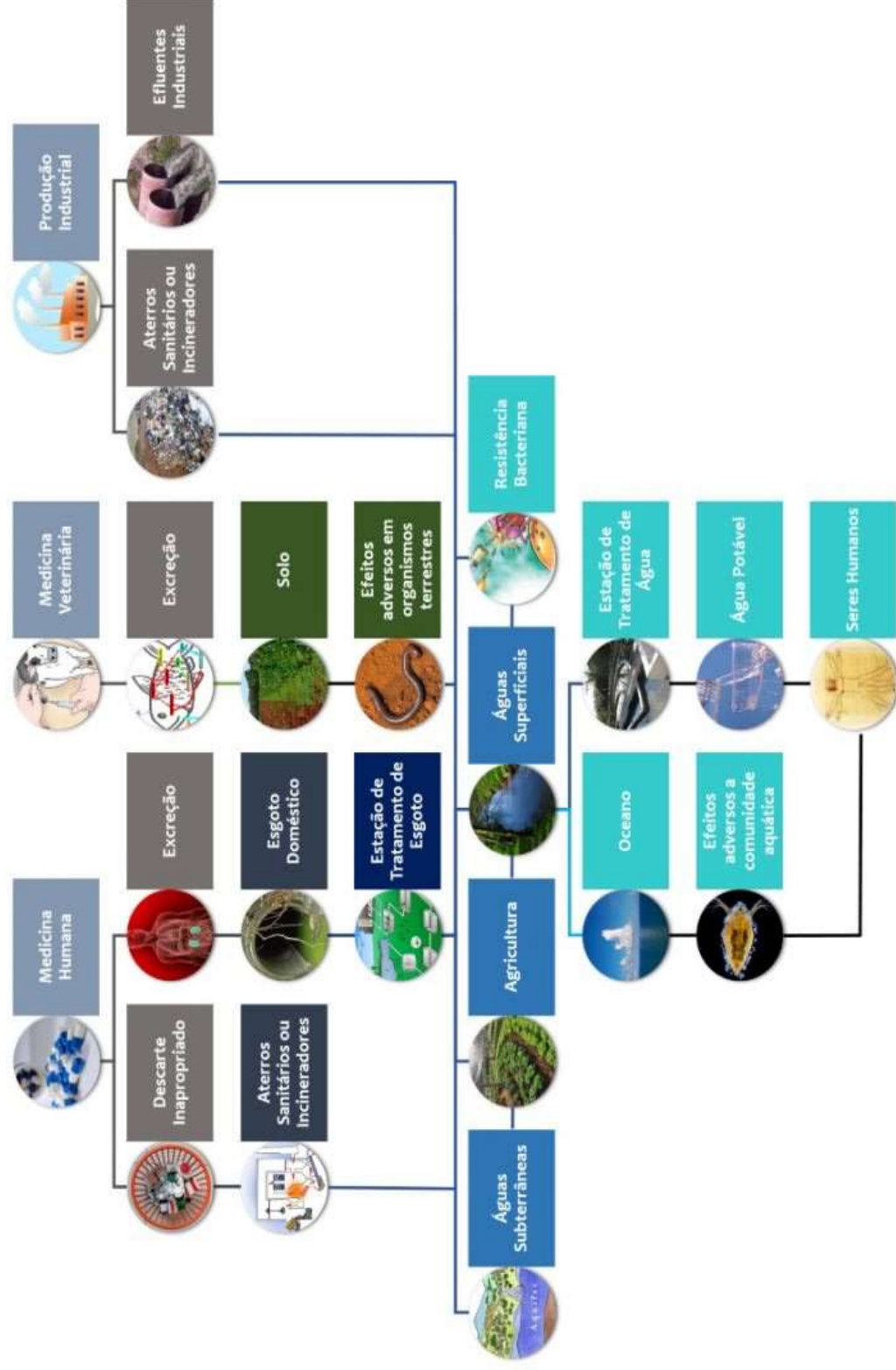


Figura 1.1 - Vias de entrada e destino dos resíduos de medicamentos no ambiente (Eco 2018).

1.1. Tratamentos de águas residuais

Os tratamentos usados na ETAR podem depender de diversos fatores como as propriedades físico-químicas dos micropoluentes e a origem e composição da água residual. Muitos dos tratamentos utilizados não garantem uma remoção total das substâncias poluentes, mas sim de uma grande parte delas. O tratamento biológico por lamas ativadas é o mais usado nas ETARs, e apesar de não ser específico para a remoção de fármacos permite a remoção de alguns deles. Existem processos avançados de tratamento que podem ser utilizados na remoção dos fármacos das águas residuais, tais como: processos de oxidação avançados, processos de separação com membranas e adsorção em carvão ativado (Barreiros et al. 2016; Roque 2009). De seguida será feita uma breve descrição de cada um dos processos de tratamento, nomeadamente as lamas ativadas, processos de oxidação avançados, processos de separação com membranas e adsorção em carvão ativado, apresentando-se algumas características no que se refere à sua aplicação na remoção de fármacos.

1.1.1. Lamas ativadas

O tratamento por lamas ativadas é um processo biológico usado no tratamento águas residuais, realizado por um conjunto de vários microrganismos, na presença de oxigénio. O processo consiste em promover o arejamento artificialmente, através de um sistema que introduz ar atmosférico na água residual e pelo contacto entre a matéria orgânica presente na água residual e os microrganismos aeróbios. Estes microrganismos vão ser responsáveis pelos processos de oxidação da matéria orgânica, onde se incluem os fármacos (Roque 2009).

Este tratamento biológico é realizado em tanques de arejamento, onde as condições de mistura e as necessidades de oxigénio são asseguradas através de um sistema de arejamento. Se antes deste processo existir uma etapa de decantação primária, são eliminados cerca de 70% dos sólidos suspensos e parte da matéria orgânica presente na água.

Depois do tratamento biológico, segue-se a decantação secundária, onde ocorre a separação dos flocos biológicos da água residual, resultando num efluente

secundário clarificado. Parte das lamas acumuladas no decantador secundário são redirecionadas para o tanque de arejamento, com o objetivo de manter a relação alimento/microrganismos desejada. As lamas formadas no tanque de arejamento apresentam boas características de sedimentação quando os valores da relação alimento/microrganismos variam em três intervalos distintos. A cada um desses intervalos correspondem determinados estados de atividade dos microrganismos, que caracterizam os respetivos regimes do sistema (Roque 2009). A classificação dos regimes do sistema, assim como os intervalos correspondentes, encontram-se na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Classificação dos regimes de lamas ativadas (Roque 2009).

Regime do sistema	Alimento/Microrganismos (kgCBO ₅ /kgMVS.dia)*
Alta carga	1,5 – 5
Média carga	0,2 – 0,5
Baixa carga (arejamento prolongado)	0,03 – 0,135

*valores de carga (atividade)

Uma vez estabelecido o equilíbrio do sistema para um determinado intervalo de valores, as lamas produzidas diariamente que não são recirculadas constituem as lamas em excesso, as quais têm de ser extraídas do sistema e submetidas a tratamento adequado.

1.1.2. Processos Avançados de Oxidação

Os processos avançados de oxidação (PAO) permitem a degradação de poluentes orgânicos fortemente persistentes, resistentes a outros tratamentos. Estes processos são utilizados não só para remoção de fármacos, mas para outros tipos de substâncias como por exemplo pesticidas e microrganismos patogénicos. O odor, cor e sabor também podem ser tratados por processo de oxidação avançados (Iria 2018).

Estes processos baseiam-se na geração de radicais livres, tais como o radical hidroxilo (OH^{\bullet}), o radical superóxido (O_2^{\bullet}) e o radical hidroperóxido (HO_2^{\bullet}). O

radical hidroxilo possui um alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos.

A grande vantagem da utilização dos PAO, em comparação com as tecnologias convencionais, é a capacidade de degradarem componentes recalcitrantes sem gerar subprodutos (Iria 2018). Um dos PAO mais usado é a ozonização, sendo muito utilizada na desinfecção de águas residuais devido ao grande poder desinfetante do ozono, 10 a 100 vezes superior ao do cloro. Esta característica torna-o muito eficiente no tratamento do sabor, odor e cor e na eliminação de matéria orgânica presente nas águas residuais. O mecanismo de ação deste processo consiste na formação de radicais livres de OH^\bullet e HO_2^\bullet , com um poder de oxidação bastante elevado (Iria 2018).

A principal aplicação da ozonização é no controlo do sabor e odor e remoção da cor das águas, mas também é utilizada para remover macromoléculas orgânicas, como os fármacos, ácidos fúlvicos e húmicos e degradar compostos potencialmente cancerígenos como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Iria 2018).

1.1.3. Processos de Separação com Membranas

Os processos de separação com membranas são processos de filtração que permitem a realização da separação de sólidos que se encontram dissolvidos ou no estado coloidal em amostras líquidas ou gasosas (Macedo 2017).

Pode-se definir as membranas como uma barreira semipermeável e seletiva, que restringe a transferência de massa entre duas fases, permitindo a passagem de alguns constituintes, ao mesmo tempo que bloqueia a passagem de outros (Iria 2018).

A grande diferença entre o processo de separação por membranas e o processo de filtração convencional é que no primeiro a alimentação é introduzida tangencialmente à membrana, quanto que no último, é introduzido perpendicularmente ao filtro. Esta diferença resulta que, na filtração convencional, obtém-se apenas uma única corrente, o filtrado, e na separação por membranas obtém-se duas correntes, o permeado e o concentrado, que pode ser reaproveitado (Macedo 2017). Este tipo de processo tem como objetivo principal a

concentração de poluentes e não a sua degradação, exigindo que a limpeza das membranas seja frequente (Iria 2018).



Figura 1.2 - Representação do processo de separação com membranas (Pentair 2018).

A filtração por membranas engloba várias técnicas, sendo elas a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), que diferem em alguns aspetos como a porosidade do filtro da membrana e a pressão que é aplicada (Barreiros et al. 2016).

- Microfiltração

A microfiltração (MF) consiste numa separação *cross-flow* de baixa pressão de partículas coloidais e sólidos suspensos, presentes na água a ser tratada. Esta técnica permite reduzir a turbidez da água e consegue reter uma pequena proporção de vírus, ou seja, apenas aqueles que se agrupam em colónias de bactérias. As porosidades das membranas de microfiltração variam de 0,03 μm a 10 μm (Iria 2018).

- Ultrafiltração

Na ultrafiltração (UF), as pressões utilizadas são consideradas médias, quando comparadas com outras técnicas, uma vez que variam entre 0,5 - 5 bar.

A UF é utilizada para a separação de solutos de grande peso molecular presentes em soluções aquosas sendo considerada uma membrana semipermeável. Possui uma excelente eficiência na remoção de proteínas, polissacarídeos, óleos emulsionados, material particulado, vírus, bactérias, colóides e sólidos suspensos (Iria 2018).

- Nanofiltração

No processo da nanofiltração (NF), a pressão osmótica do fluido tem uma grande influência na remoção das partículas nele presentes.

Nesta técnica, os iões monovalentes passam através da membrana, quanto que os iões multivalentes e a matéria orgânica de baixo peso molecular ficam retidos na membrana. A NF é muitas vezes utilizada para a dessalinização de tintas e remoção da cor (Macedo 2017).

- Osiose Inversa

A osiose inversa (OI) é um processo em se aplica uma força mecânica, utilizando bombas de alta pressão, para forçar a passagem de um fluido através de uma membrana semipermeável que retém os componentes indesejáveis. O fluido atravessa a membrana, da solução mais concentrada para a solução menos concentrada. A quantidade de pressão necessária depende da concentração de sais da água de alimentação (Roque 2009).

A OI vem sempre acompanhada de outra membrana de pré-filtragem para aumentar a vida útil da instalação e para que não haja uma rápida saturação da membrana.

Na Tabela 1.2 e Figura 1.3 estão representadas as características dos processos acima descritos, tais como as substâncias que cada método consegue remover, o diâmetro dos poros e a pressão aplicada.

Tabela 1.2 - Parâmetros utilizados nos diferentes processo de filtração (adaptado de Iria 2018).

Processo	Dimensão dos poros (μm)	Pressão aplicada (bar)
Microfiltração	0,03 – 10	0,1 – 1
Ultrafiltração	0,002 – 0,1	0,5 – 5
Nanofiltração	0,001 – 0,002	1,5 – 40
Osiose Inversa	-	20 – 100

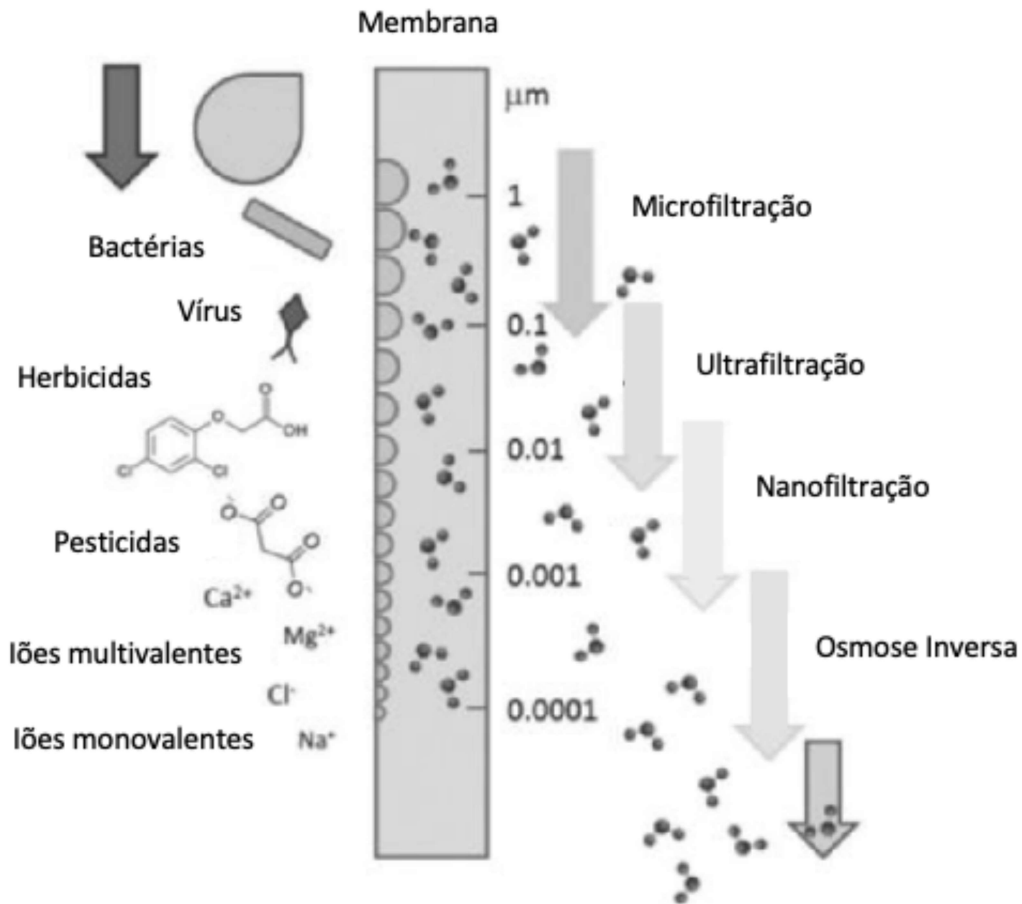


Figura 1.3 - Capacidade de filtração de cada método e dimensão dos poros das respetivas membranas (Adaptado de (Iria 2018)).

1.1.4. Adsorção

A adsorção é uma técnica de separação que tem como objetivo principal, reduzir a presença de vários micropoluentes no meio.

O processo de adsorção é um processo físico que se caracteriza pela retenção das moléculas, átomos ou iões na superfície de uma substância, que geralmente é sólida. Quanto maior for a porosidade dos sólidos, maior será a sua capacidade de adsorção. Neste processo estão envolvidas forças de *Van der Waals*, que apesar de serem interações de longo alcance, são fracas e não formam ligações químicas (Muranaka 2010).

Existem duas classificações para os componentes que participam do processo:

- Adsorvatos: é a substância líquida ou gasosa que fica retida na superfície de um sólido adsorvente.

- Adsorventes: é a substância sólida que promove a retenção de outras substâncias.

O carvão ativado (CA) é um material de carbono com uma porosidade bastante elevada, com grande poder adsorvente.

Existem dois tipos de carvão ativado, o carvão ativado em pó e granulado. Ambos possuem uma elevada área superficial e uma estrutura porosa bem distribuída. O carvão ativado em pó é mais utilizado em processos descontínuos. Os carvões ativados granulados têm elevada dureza para evitar perdas por fricção, sendo usados em processos contínuos e têm a vantagem de poderem ser regenerados (Sousa 2015).

Na Figura 1.4 está representado o processo que ocorre quando o efluente entra em contacto com o carvão ativado.

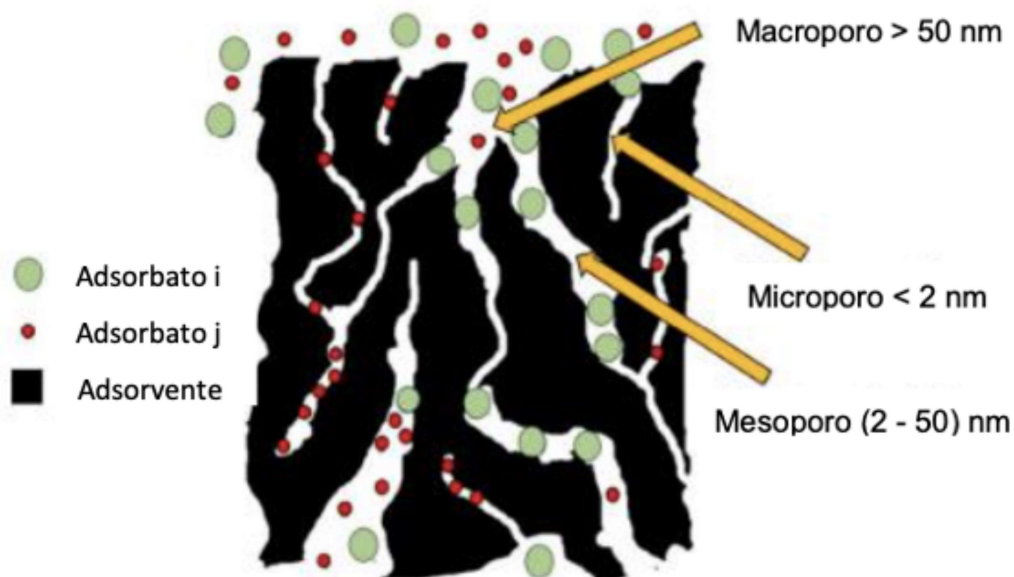


Figura 1.4 - Esquema do processo que ocorre entre o efluente e o carvão ativado (Adaptado de (Viana 2019).

Na Figura 1.4 é possível observar que à passagem do fluido os poluentes ficam retidos nos poros do carvão ativado, removendo assim as substâncias indesejáveis.

A adsorção em carvão ativado é essencialmente utilizada quando a água a tratar tem baixa concentração de matéria poluente (Sousa 2015), pois em comparação com outros processos este é especialmente eficiente para baixas concentrações.

1.1.5. Processo eletroquímico 3D

O processo eletroquímico (3D) consiste na adoção dos métodos e condições utilizadas e otimizadas no processo eletroquímico (2D), com a adição de um terceiro eletrodo particulado ou granulado, em que as suas partículas agem como microelétrodos individuais. Este processo permite superar algumas desvantagens que o processo anterior apresenta, tais como a curta vida útil de alguns elétrodos, a baixa eficiência de transferência de corrente, limitações de transferência de massa, baixo rendimento espaço-tempo, baixa relação área-volume e aumento de temperatura durante o processo.

Com a utilização do terceiro eletrodo, verifica-se que a velocidade da transferência de massa é elevada e que existe a possibilidade da adsorção de poluentes, resultando numa alta eficiência de transferência de corrente, alto rendimento espaço-tempo e conseqüentemente numa maior eficiência de remoção (C. Zhang et al. 2013).

O processo 3D tem vindo a ser implementado no tratamento de vários tipos de águas residuais contendo diversos poluentes, como catiões metálicos (Orináková et al. 2005; Ragnini et al. 2000), corantes (Wu et al. 2008; Zhao et al. 2010), compostos de origem petrolífera (Wei et al. 2010; Yan et al. 2011), compostos fenólicos e seus derivados (Zheng et al. 2016; Zhu et al. 2011) e compostos provenientes da produção de fibras acrílicas (Yanhe et al. 2008), assim como na área da remoção de fármacos, como é o caso do estriol (Shen, Wen, and Huang 2017), fenacetina (Xiao and Zhang 2016), cloranfenicol (Sun et al. 2017), Ibuprofeno (Feng et al. 2016), ofloxacina e da lincomicina (Jara et al. 2007).

Devido à capacidade dos fármacos presentes nas águas residuais em alterem as suas propriedades e o seu comportamento químico na presença de fármacos de outras famílias como os antidepressivos, antibióticos e anti-inflamatórios, é necessário a aplicação do processo eletroquímico 3D a este grupo de poluentes emergentes.

Na *watch list 2020* (Cortes et al. 2020), estão apresentadas as substâncias consideradas como poluentes emergentes, cuja frequência de deteção nas águas residuais é elevada,. Nesta lista encontram-se, entre outros, fármacos pertencentes às famílias dos antidepressivos, antibióticos e anti-inflamatórios.

Uma vez otimizadas as condições de trabalho e compreendidos os fenómenos envolvidos no processo, pode-se avançar para a aplicação do processo eletroquímico 3D em efluentes reais.

1.2. Consumo de Fármacos em Portugal

O consumo de fármacos, de forma geral, tem vindo a aumentar em todo o mundo. As necessidades farmacológicas de cada país podem depender de alguns fatores, como por exemplo, das doenças mais comuns de determinada população, práticas médicas aplicadas, estilo de vida da população e também por razões de mercado.

Em Portugal, no ano de 2018, os portugueses compraram mais 4 milhões de embalagens de medicamentos que no ano anterior, o que faz com que a probabilidade da presença destes compostos nas águas aumente (Infarmed 2019). Os grupos de fármacos mais consumidos em Portugal em 2018 são os indicados na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 - Grupo de fármacos mais vendidos em Portugal em 2018 (Infarmed 2019).

Grupos Farmacoterapêuticos	Embalagens Vendidas	Percentagem (%)
Sistema Nervoso Central	18 852 547	27,5
Aparelho Cardiovascular	25 170 764	36,8
Medicamentos Anti-infecciosos	4 053 577	5,92
Aparelho Digestivo	6 119 619	8,94
Hormonas e Medicamentos usados no Tratamento das Doenças Endócrinas	4 415 765	6,45
Aparelho Locomotor	3 927 442	5,74
Aparelho Geniturinário	2 057 120	3,00
Sangue	1 409 597	2,06
Aparelho Respiratório	918 449	1,34
Medicamentos Antineoplásicos e Imunomoduladores	164 155	0,24
Medicamentos usados em Afecções Oculares	1 069 481	1,56
Medicação Antialérgica	134 456	0,20
Medicamentos usados em Afecções Cutâneas	168 418	0,25
Medicamentos usados em Afecções Otorrinolaringológicas	211	0,0003
Total	68 461 601	

Em Portugal, os fármacos utilizados no tratamento de problemas do sistema nervoso central, aparelho cardiovascular e os analgésicos e antipiréticos apresentam um peso de cerca de 27,5%, 36,8% e 24,9%, respetivamente, no total de embalagens vendidas dos grupos farmacoterapêuticos (Infarmed 2018). Estes fármacos são muitas vezes encontrados nas ETARs em quantidades muito acima do valor adequado. Estudos mostram que uma grande parte dos fármacos encontrados nas águas residuais pertencem ao grupo de medicamentos não sujeitos a receita médica, ou seja, são medicamentos que podem ser adquiridos sem a apresentação de uma receita médica, que é o caso do diclofenac, que é o anti-inflamatório mais consumido em Portugal, apresentando um volume de vendas de 18,4% (Infarmed 2020; Paíga et al. 2019).

Na tabela seguinte encontram-se os valores das concentrações dos fármacos mais presentes nas ETAR's de Portugal, segundo o estudo realizado por Paíga et al.

Tabela 1.4 - Concentrações (ng/L) de fármacos frequentemente encontrados em ETAR's em Portugal (Adaptado) (Paíga et al. 2019).

Fármacos	WWTP Afluente (ng/L)	WWTP Efluente (ng/L)
Paracetamol	683 ($\pm 4,1\%$)	n.d.
Diclofenac	449 ($\pm 6,6\%$)	1934 ($\pm 1,4\%$)
Ibuprofeno	421 ($\pm 6,2\%$)	217 ($\pm 0,13\%$)
Cetoprofeno	< MDL	56,5 ($\pm 2,2\%$)
Naproxeno	28,6 ($\pm 7,3\%$)	n.d.
Ácido Salicílico	1099 ($\pm 7,9\%$)	107 ($\pm 4,9\%$)
Carbamazepina	820 ($\pm 1,9\%$)	1059 ($\pm 6,2\%$)
Citalopram	149 ($\pm 1,6\%$)	148 ($\pm 0,68\%$)
Demetil-citalopram	n.d.	364 ($\pm 7,7\%$)
Fluoxetina	78,0 ($\pm 2,6\%$)	57,5 ($\pm 7,1\%$)
Venlafaxina	275 ($\pm 1,5\%$)	484 ($\pm 6,5\%$)
O-Desmetilvenlafaxina	865	2014 ($\pm 8,8\%$)
Atorvastatina	197 ($\pm 3,2\%$)	n.d.
Gemfibrozil	57,0 ($\pm 6,4\%$)	13,2 ($\pm 7,5\%$)
Diltiazem	<MDL	<MDL
Propranolol	320 ($\pm 9,4\%$)	n.d.
d,l- Norefedrina	1013 ($\pm 0,20\%$)	n.d.

n.d – não detetado; MDL – limite de deteção do método;

1.3. Fármacos em Estudo

Nas águas residuais e no meio hídrico têm sido detetados ao longo do últimos anos vários fármacos, como paracetamol, ibuprofeno e ácido salicílico (Paíga et al. 2019). De entre essas substâncias, destacam-se a carbamazepina e o diclofenac, uma vez que estes fármacos são dos que se encontram em maior quantidade nas águas residuais e a sua concentração tem vindo a aumentar ao longo dos anos (Nunes 2016). Estes grupos de fármacos são dos mais consumidos

pela população portuguesa, o que pode explicar o aumento da sua presença no meio hídrico.

Substâncias como o diclofenac e a carbamazepina encontram-se presentes na *Watch List*, que estabelece a lista de substâncias que devem ser monitorizadas, reforçando a necessidade de um maior controlo na utilização destas substâncias e um melhoramento do tratamento das águas residuais (Cortes et al. 2020; Loos et al. 2018).

O estudo desenvolvido neste trabalho vai incidir sobre as melhores técnicas para a remoção destes 2 fármacos e a otimização das mesmas.

1.3.1 Carbamazepina

A carbamazepina (CBZ) é um medicamento anticonvulsivante, vendida sob o nome comercial Tegretol, sendo um dos principais medicamentos utilizados no tratamento da epilepsia e dor neuropática (Infarmed 2001) .

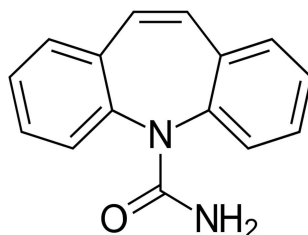


Figura 1.5 - Estrutura química da carbamazepina (Índice 2020).

Tabela 1.5 - Propriedades da carbamazepina (Índice 2020).

Fórmula Química	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O
Massa Molar	236,26 g/mol
Ponto de Fusão	189–193°C
Solubilidade em Água	205 mg/L

Na Figura 1.5 e na Tabela 1.5 está representada, respetivamente, a estrutura química da carbamazepina e as principais propriedades deste fármaco, nomeadamente a fórmula química, massa molar, ponto de fusão e a solubilidade em água.

Têm vindo a ser realizados vários estudos sobre a eficácia da remoção da carbamazepina presente em águas residuais, utilizando os processos de adsorção

com carvão ativado, separação com membranas e processo de oxidação avançada. Os resultados obtidos, para os estudos referidos, estão representados na Figura 1.3-2 (Y. Zhang et al. 2008).

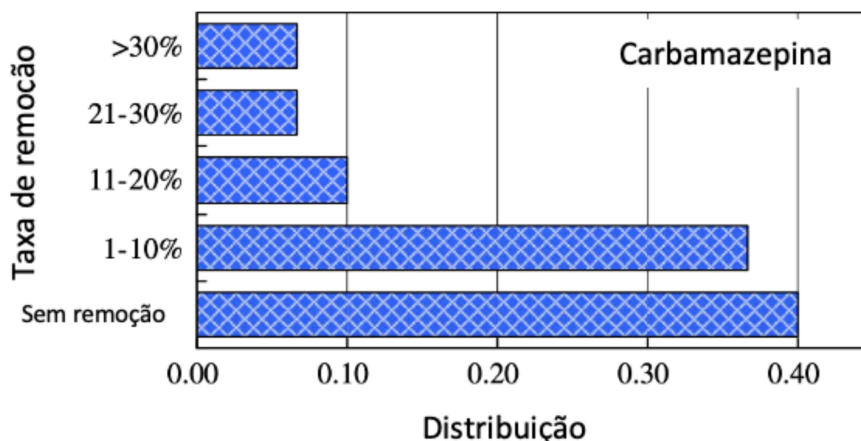


Figura 1.6 - Distribuições da eficiência de remoção de carbamazepina no estudo analisado (Adaptado) (Y. Zhang et al. 2008).

Através da análise dos resultados é possível verificar que a carbamazepina é muito resistente aos processos utilizados nas ETAR. As taxas de remoção deste composto foram maioritariamente abaixo de 10%.

A baixa eficiência de remoção da carbamazepina pode ser explicada com base nas suas propriedades, tais como a resistência à biodegradação em baixas concentrações.

1.3.2 Diclofenac

O diclofenac (DCF) pertence ao grupo de medicamentos designados por anti-inflamatórios não esteroides (AINE) e é utilizado no alívio da dor e da inflamação. Apresenta-se nas formas químicas de sal sódico, sal potássico, e de complexo com colestiramina (Infarmed 2013).

Na Figura 1.7 e na Tabela 1.6 está representada, respetivamente, a estrutura química do diclofenac e as principais propriedades da carbamazepina, nomeadamente a fórmula química, massa molar, ponto de fusão e a solubilidade em água.

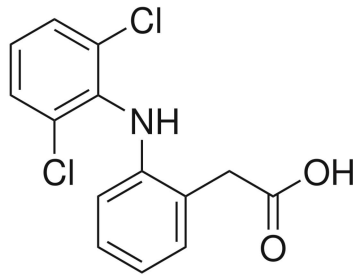


Figura 1.7 - Estrutura química do diclofenac (Índice 2020).

Tabela 1.6 - Propriedades do diclofenac (Índice 2020)

Fórmula Química	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂
Massa Molar	296,14 g/mol
Ponto de Fusão	283 - 285°C
Solubilidade em Água	0,00447g/L

Na Figura 1.8 apresentam-se as taxas de remoção do diclofenac presente em águas residuais no estudo efetuado por Zhang, Geißen e Gal, sobre a remoção de diclofenac em estações de tratamento de águas utilizando os processos de adsorção com carvão ativado, separação com membranas e processo de oxidação avançado (Y. Zhang et al. 2008).

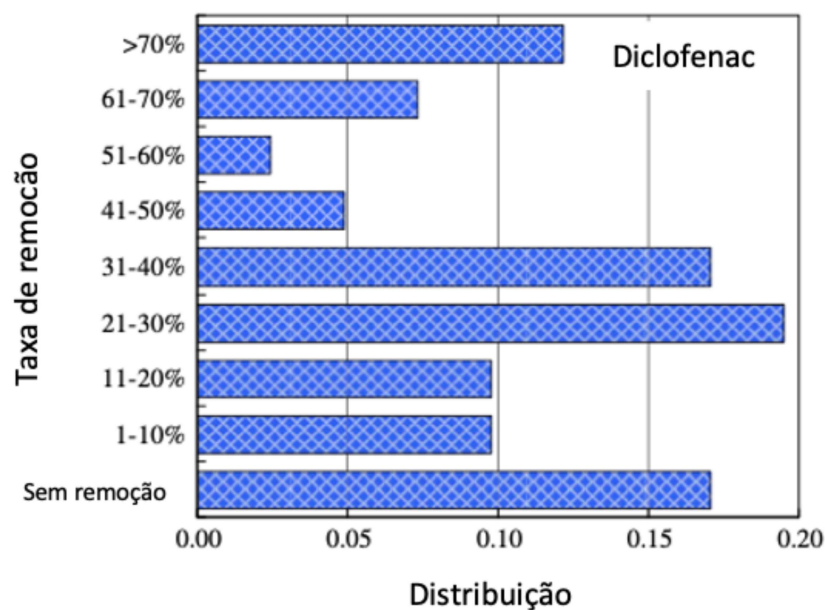


Figura 1.8 - Distribuições da eficiência de remoção de diclofenac no estudo analisado (Adaptado) (Y. Zhang et al. 2008).

As taxas de remoção do diclofenac, neste estudo, variam entre 0 e 80%, sendo que se verifica que existe um maior número de ensaios, em que a taxa de remoção do fármaco é de cerca de 21 a 30 %.

1.4. Projeto Oxi-E3D

O Projeto Oxi-E3D teve início em Julho de 2019 e é o resultado de uma parceria entre o Instituto Superior de Engenharia do Porto e o departamento de Investigação e Desenvolvimento da empresa VentilAQUA. Este projeto tem como principal objetivo o desenvolvimento de uma tecnologia baseada no processo eletroquímico 3D como técnica de tratamento, associando a oxidação eletroquímica a processos de adsorção. Assim, o projeto Oxi-E3D pretende desenvolver uma solução inovadora, económica e sustentável para remoção dos fármacos e seus metabolitos das águas residuais. A investigação deste projeto abrange os seguintes tópicos:

- criação de novos adsorventes a partir de materiais de baixo custo, valorizando resíduos agroflorestais;
- aplicação de processos eletroquímicos 3D, com vista à sua implementação no mercado;
- desenvolvimento de um protótipo do reator 3D que permita maximizar a eficiência do tratamento e a redução de custos de manutenção.

Nesta dissertação serão apresentados resultados à utilização de novos adsorventes a partir de materiais de baixo custo, valorizando resíduos agroflorestais e da sua aplicação em processos eletroquímicos 3D

1.5. Objetivos do trabalho

O principal objetivo da presente dissertação foi a contribuição para o desenvolvimento do projeto Oxi-E3D, que consiste na otimização de processos avançados e processo eletroquímico 3D para a remoção de fármacos com o objetivo de ser aplicado no tratamento de águas residuais.

1.6. Organização da dissertação

A dissertação está dividida em quatro capítulos principais, cada um com os seus respetivos subcapítulos. Os temas abordados em cada capítulo são os seguintes:

- No capítulo 1 foi feita uma breve introdução sobre os processos aplicados atualmente no tratamento de águas residuais, assim como a informação relativa aos fármacos em estudo na presente dissertação.
- No capítulo 2 está descrito o procedimento experimental adotado, contendo os reagentes e equipamentos utilizados.
- No capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios experimentais, assim como a discussão dos mesmos.
- No capítulo 4 estão apresentadas as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2. Descrição experimental

2.1. Reagentes

Para a realização dos ensaios experimentais foram utilizados carbamazepina e diclofenac, adquiridos através da Sigma-Aldrich (St. Louis, MI, EUA), acetonitrilo (Carlo Erba, Barcelona, Espanha), cloreto de sódio da Fisher Scientific (Hampton, NH, EUA), ácido fórmico (98-100%) foi obtido através da VWR (Alfragide, Portugal), ácido clorídrico (37%) obtido na Scharlau (Barcelona, Espanha), hidróxido de sódio, tiosulfato de sódio, ácido ascórbico, nitrato de sódio e sulfato de sódio que foram adquiridos através da Merck (Darmstadt, Alemanha), e água ultra-pura (18,2 MΩ.cm) utilizada na preparação das soluções foi obtido através de um sistema de purificação da Millipore (Molsheim, França).

2.2. Equipamento

Nos ensaios experimentais foram utilizados quatro eléctrodos diferentes: eléctrodo de aço inoxidável (STS) AISI-304, grau austenítico, 100×20×2 mm, eléctrodo de *carbon felt*, 200×300×2 mm da SOFIALXC, eléctrodo de boron doped diamond (BDD) tipo de eléctrodo DIACHEM®, 100×20×2 mm da CONDIAS (Itzehoe, Alemanha) e o eléctrodo de titânio revestido com óxido de irídio e rutênio (MMO) com espessura de 10,50 µm, 100×20×2 mm (UTronTechnology, Youchuang, China).

Foi utilizada uma fonte de alimentação HQ Power, modelo PS3020 com uma tensão de saída ajustável de 0-30 V e uma corrente de saída ajustável de 0-20 A (Velleman®, Gavere, Bélgica). Para a realização das medições do pH e da condutividade foi utilizado um medidor Consort C861 (Turnhout, Bélgica), equipado com um eléctrodo de condutividade (Consort SK10B) e um eléctrodo de pH (Consort SP10B). Na análise espectrofotométrica realizada para comprova a presença das espécies reativas foi utilizado um leitor de placas Synergy HT W/TRF Multimode Microplate Reader (BioTek Instruments, Winooski, VT, USA).

A análise dos fármacos foi realizada usando o equipamento de HPLC Shimadzu (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão) equipado com uma bomba LC-20AB, um desgaseificador DGU-20A5, um injetor automático SIL-20A, um forno de coluna CTO-20AC e um detector de matriz de díodos SPD-M20A. A separação foi

realizada com a coluna LUNA C18 (tamanho de partícula 5 µm, 150 × 4,60 mm), utilizando a pré-coluna C18 (tamanho de partícula 5 µm, 4 × 2,0 mm), ambas da Phenomenex (Torrance, CA, EUA).

2.3. Procedimentos experimentais

2.3.1. Análise dos fármacos por cromatografia líquida (HPLC)

Nas tabelas seguintes encontram-se as condições experimentais adotadas no equipamento HPLC para as análises dos dois fármacos em estudo.

Tabela 2.1 - Condições do equipamento HPLC para a análise de CBZ: Coluna= Luna C18, 150'4,6 mm, 5 mm; Temperatura do forno = 35°C; Volume de injeção= 20 µL; Fluxo= 1 mL/min.

Tempo (min)	% Acetonitrilo (B)	Comprimento de onda (nm)
0	10	285
7	80	
10	10	
14	10	

Tabela 2.2 - Condições do equipamento HPLC para a análise de DCF: Coluna= Luna C18, 150'4,6 mm, 5 mm; Temperatura do forno = 35°C; Volume de injeção= 20 µL; Fluxo= 1 mL/min.

Tempo (min)	% Acetonitrilo (B)	Comprimento de onda (nm)
0	10	276
7	80	
10	100	
11	10	
14	10	

Foram usadas soluções padrão cujas concentrações variaram entre 0,0125 e 20 mg/L de CBZ e de DCF. Os parâmetros da curva de calibração obtidos para a CBZ foram $y = 59027x + 1157,2$ ($r = 0,9999$, $LOD = 0,1431$ mg/L e $LOQ = 0,4773$ mg/L) e para o DCF, $y = 46574x + 274,77$ ($r = 1$, $LOD = 0,07824$ mg/L e $LOQ = 0,2608$ mg/L).

2.3.2. Ensaio 2D e 3D

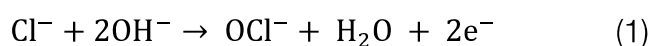
Os ensaios experimentais foram realizados em triplicado e de forma a simular as condições de trabalho que, posteriormente, serão implementadas em grande

escala pela empresa Ventilaqua. Assim, foram realizados 2 tipos de ensaios (2D e 3D) que diferem apenas na presença de um adsorvente (biochar 1-2 mm, biochar <75 µm e carvão saratech®).

Foram preparadas soluções-mãe de 1 mg/L dos dois fármacos em estudo (carbamazepina e diclofenac), a partir da qual se prepararam as soluções para a realização dos ensaios experimentais.

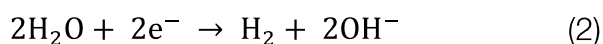
A instalação experimental consistiu na montagem de um reator de capacidade de 150 mL, onde foram colocados dois elétrodos, um ânodo (boron doped diamond (BDD) ou titânio revestido com óxido de irídio e rutênio (MMO)) e um cátodo (aço inoxidável ou *carbon felt*). As distâncias dos elétrodos variaram entre 3,5 e 7,5 cm. Estes elétrodos foram ligados a uma fonte de alimentação, onde se manteve constante a intensidade da corrente que passava para a solução durante o ensaio. Foram também introduzidos dois tubos de fornecimento de ar para promover a dispersão dos adsorventes por toda a solução e libertar as bolhas formadas na superfície dos elétrodos. Essas bolhas formam-se devido aos processos de oxidação que se dão à superfície dos mesmos, cujas reações se encontram a seguir demonstradas (Uğurlu et al. 2018):

Ânodo (formação de hipoclorito)



No ânodo, ocorre a formação de hipoclorito através da reação entre o anião Cl^- e o grupo hidróxido, resultando na formação de hipoclorito (OCl^-), água (H_2O) e dois eletrões.

Cátodo (Evolução do hidrogénio)



No cátodo, a reação entre a água e os dois eletrões resulta na evolução do hidrogénio. Nesta reação ocorre a dissociação da molécula da água, dando origem a hidrogénio e a OH^- .

Posteriormente, foram recolhidas alíquotas em tempos específicos para posteriormente serem analisados por HPLC. Alguns parâmetros foram registados

no início e no fim de cada ensaio, como o valor do pH, da condutividade e da voltagem da corrente, de forma a monitorizar e comparar os ensaios efetuados.

Na Figura 2.1 está representado um exemplo da instalação experimental utilizada nos ensaios experimentais.

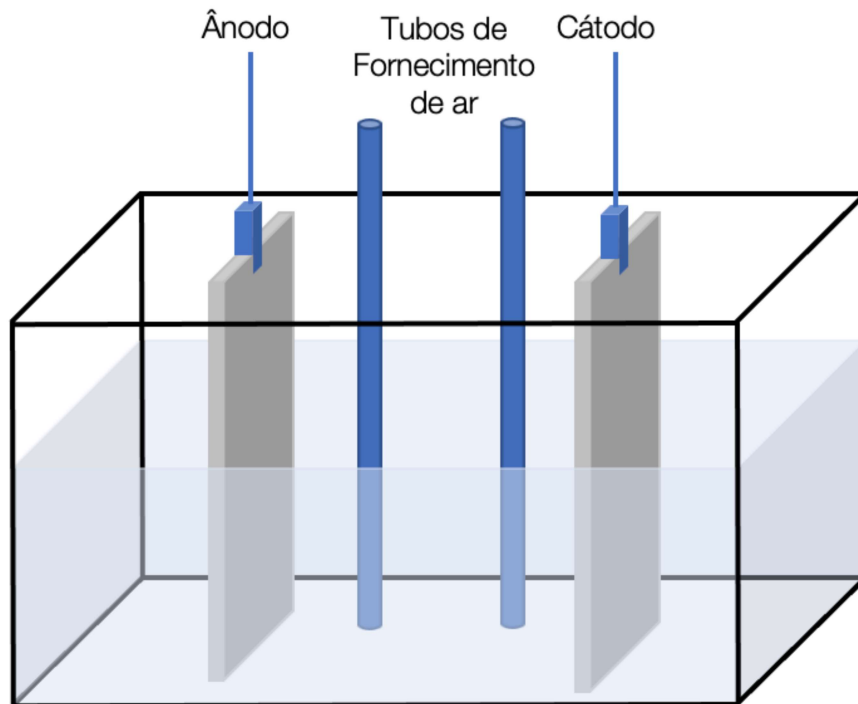


Figura 2.1 - Representação da instalação experimental.

Os adsorventes utilizados nos ensaios de adsorção e de 3D foram o biochar de Touriga Nacional (TN) com granulometria de 1-2 mm e de $75\ \mu\text{m}$ e carvão saratech®. Os resíduos de poda de vinha da Touriga TN, gentilmente fornecidos pela Sogrape Vinhos, S.A. (Porto, Portugal), foram recolhidos na Quinta dos Carvalhais (região vitivinícola do Dão) em 2015. Os resíduos de poda da vinha foram pirolisados num forno industrial por Iberomassa Florestal como foi descrito por Fernandes et al. (2019).

No processo de formação dos biochar os resíduos da poda das vinhas foram colocados num forno industrial onde se realizou uma pirólise sem fornecimento de azoto ou dióxido de carbono, por 8 h de tempo de aquecimento e 14 h de manutenção a 500°C , realizada pela Ibero Massa Florestal (Aveiro, Portugal). De seguida, o material é arrefecido a temperatura ambiente durante 18 h

e moído e peneirado de forma a se obter o tamanho de partículas pretendido (<75 µm e 1-2 mm).

O terceiro adsorvente, que consiste em um carvão ativado esférico à base de polímeros, foi adquirido através da empresa saratech® (Correia-Sá et al. 2021). Os adsorventes esféricos da saratech® são produzidos a partir de uma matéria-prima sintética utilizando um processo desenvolvido e patenteado pela empresa Blücher. A qualidade constante é assegurada e é possível personalizar a distribuição do tamanho dos poros e alcançar áreas de superfície internas até 2.100 m²/g, proporcionando-lhes uma extraordinária capacidade de adsorção. Estes adsorventes possuem elevada estabilidade mecânica, o que evita a abrasão do material e a formação de pó. De acordo com o fabricante a sua elevada estabilidade permite a sua excelente regeneração com uma baixa perda de material (Saratech® 2018).

2.4. Parâmetros analisados

Os ensaios laboratoriais realizados tinham como finalidade compreender qual dos três adsorventes apresentava melhor capacidade de remoção dos poluentes em estudo e quais os elétrodos mais eficientes a utilizar. Contudo, existem outros parâmetros de extrema importância para o estudo que efetuado. Esses parâmetros incluem a capacidade de adsorção dos adsorventes utilizados e a eficiência da remoção dos fármacos.

A eficiência da remoção do processo pode ser calculada através da equação 2.1:

$$(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) * 100 \quad (2.1)$$

Onde C₀ é a concentração inicial (mg/L) e C_t corresponde à concentração final (mg/L) (Alighardashi, Aghta, and Ebrahimzadeh 2018).

A capacidade de adsorção dos adsorventes, q_e (mg/g), pode ser calculada a partir da equação 2.2:

$$q_e = \frac{(C_o - C_t) * v}{m} \quad (2.2)$$

Onde C_o e C_t são as concentrações inicial e final (mg/L), respetivamente, q_e é a quantidade de analito no equilíbrio (mg/L), V é o volume da solução de analito (L) e m corresponde à massa de adsorvente usado (g) (Li et al. 2018).

2.5. Análise estatística

A análise estatística foi realizada com IBMS SPSS for Windows, versão 26 (IBM Corp., Armonk, NY, EUA). A normalidade dos dados foi avaliada pelos testes de Kolmogorov – Smirnov e Shapiro – Wilk e pela análise de histogramas. A remoção em % foi representada como média \pm desvio padrão dos ensaios em triplicado injetados em duplicado no HPLC. Para cada tratamento 3D, as comparações entre os grupos foram feitas por meio do teste de Mann-Whitney, com nível de significância de $p < 0,05$.

3. Resultados e discussão

No presente capítulo vão ser apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos para os diferentes fármacos.

3.1. Carbamazepina

A CBZ foi o fármaco escolhido como modelo para a aplicação dos tratamentos em estudo. Os ensaios e a otimização da adsorção usando biochar foram efetuados previamente (Correia-Sá et al., 2020). As condições dos ensaios eletroquímicos usando um processo 2D foram também otimizadas e foram a base para efetuar os estudos em 3D. No anexo A encontram-se os valores obtidos nos respetivos ensaios. Os resultados desta otimização para este fármaco foram publicados recentemente (Correia-Sá et al., 2020).

3.1.1. Processo eletroquímico 2D

Os ensaios eletroquímicos 2D foram otimizados relativamente aos vários parâmetros operacionais, nomeadamente a distância entre elétrodos, o material dos elétrodos, a intensidade da corrente, o pH da solução de trabalho, a força iónica e a concentração de fármaco. Os resultados foram apresentados com os respetivos desvios padrões.

3.1.1.1. Influência da distância dos elétrodos

A eficácia da remoção de CBZ foi avaliada para as distâncias entre os elétrodos de 3,5 e 7,5 cm. Os resultados dos ensaios realizados encontram-se nas Figuras 3.12 e 3.13, onde se utilizaram os elétrodos BDD vs aço inoxidável e titânio vs aço inoxidável, respetivamente.

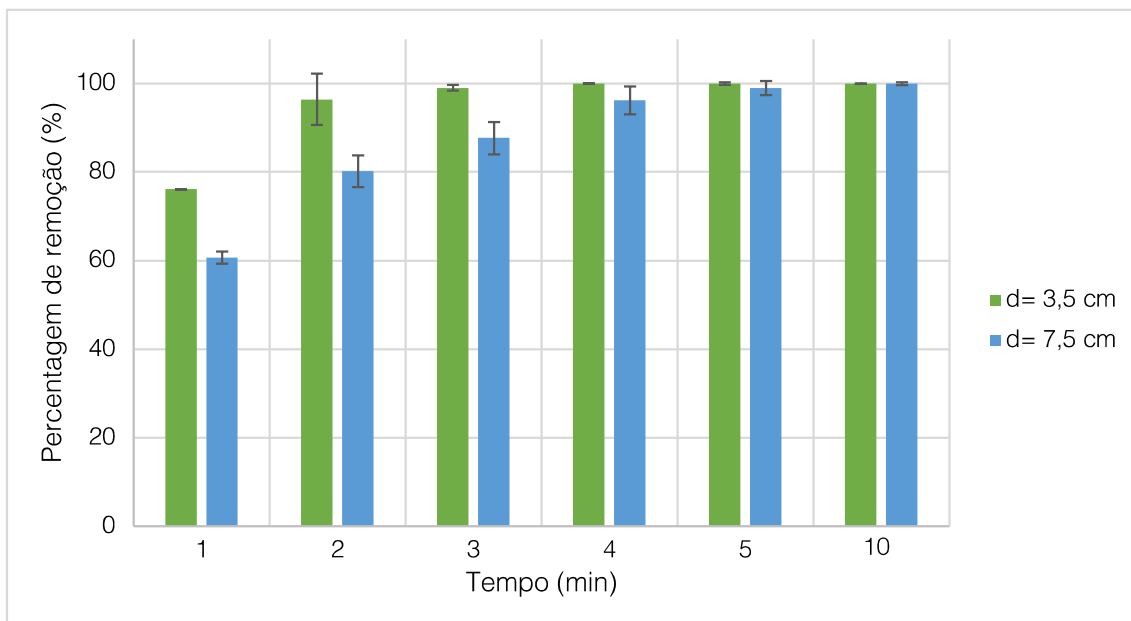


Figura 3.1 - Representação gráfica dos resultados obtidos para a taxa de remoção em função do tempo para as distâncias 3,5 e 7,5 cm, utilizando os elétrodos BDD vs aço inoxidável, intensidade de corrente 0,1 A, pH 7, [NaCl] de 0,1 M e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.

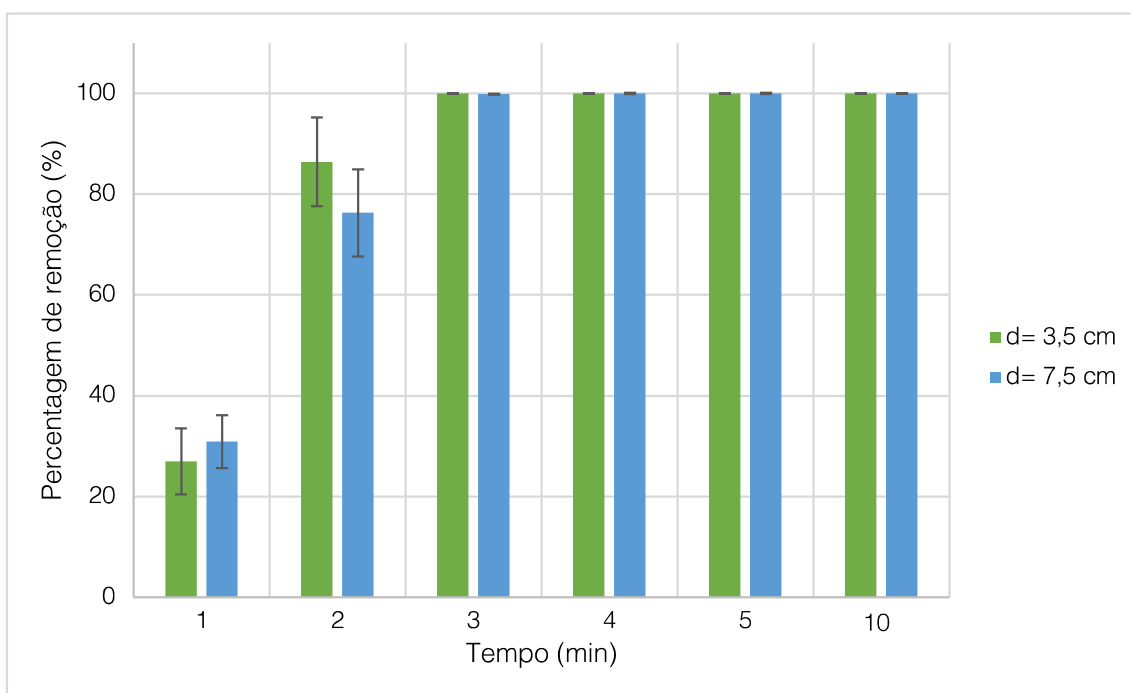


Figura 3.2 - Representação gráfica dos resultados obtidos para a taxa de remoção em função do tempo para as distâncias 3,5 e 7,5 cm, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável, intensidade de corrente 0,1 A, pH 7, [NaCl] de 0,1 M e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.

Como se pode observar nas Figuras 3.1 e 3.2, para o mesmo intervalo de tempo, a taxa de remoção é superior para a distância 3,5 cm quando comparada

com a distância de 7,5 cm. Este resultado mantém-se com a alteração do tempo do ensaio experimental e com a alteração dos elétrodos utilizados.

Tal facto pode ser explicado pela quantidade de energia que é necessária fornecer ao sistema para gerar um campo elétrico e induzir o movimento de iões. Com uma menor distância entre os elétrodos, a energia necessária para movimentar os iões é menor, uma vez que o caminho que estes têm que percorrer também é menor, devido à diminuição da resistência do meio (Vasudevan et al. 2013). Assim sendo, considerou-se que a distância mais adequada entre elétrodos para garantir uma remoção mais elevada de CBZ é de 3,5 cm.

3.1.1.2. Influência da intensidade da corrente

Para verificar o efeito da intensidade de corrente realizaram-se ensaios onde que se variou a intensidade da corrente e a distância entre elétrodos, cujos resultados se apresentam nas figuras 3.3 a 3.5.

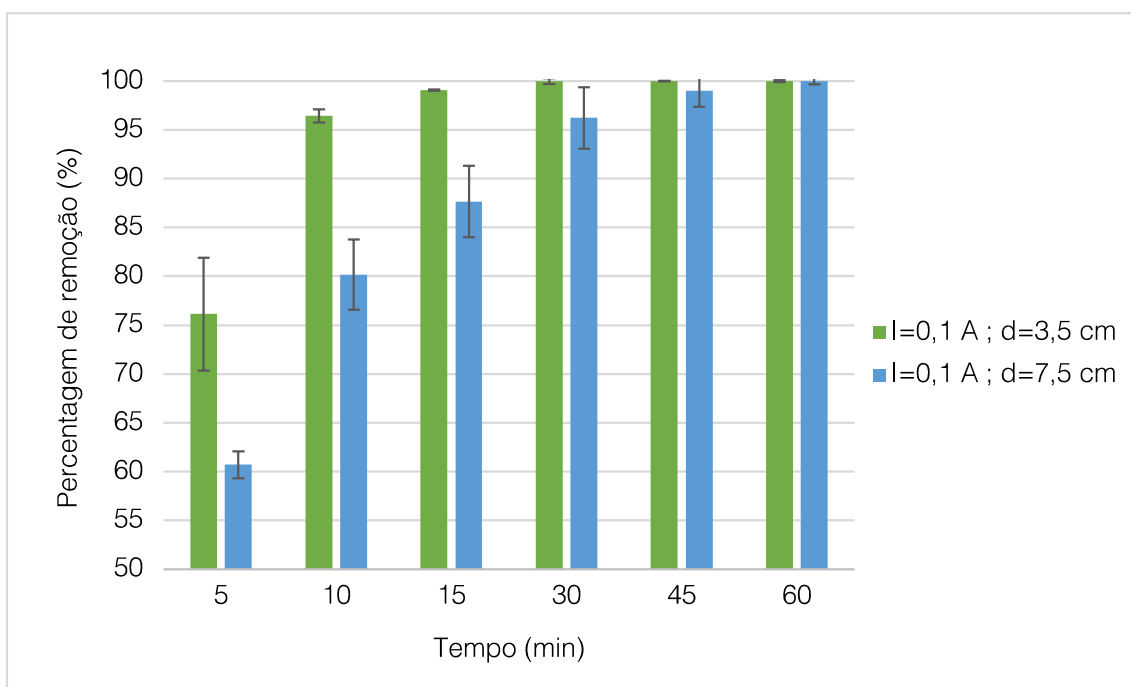


Figura 3.3 - Representação gráfica dos resultados obtidos para a taxa de remoção em função do tempo para uma intensidade de corrente 0,1 A com distâncias entre elétrodos de 3,5 e 7,5 cm, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,1 M e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.

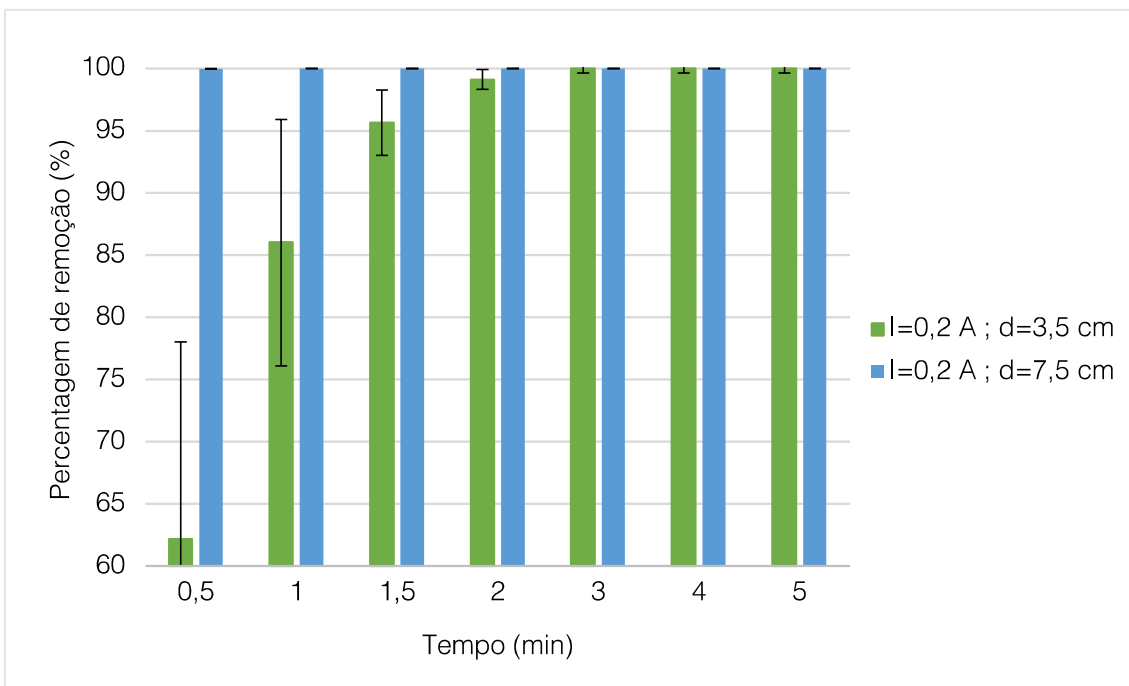


Figura 3.4 - Representação gráfica dos resultados obtidos para a taxa de remoção em função do tempo para uma intensidade de corrente 0,2 A com distâncias entre elétrodos de 3,5 e 7,5 cm, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,1 M e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.

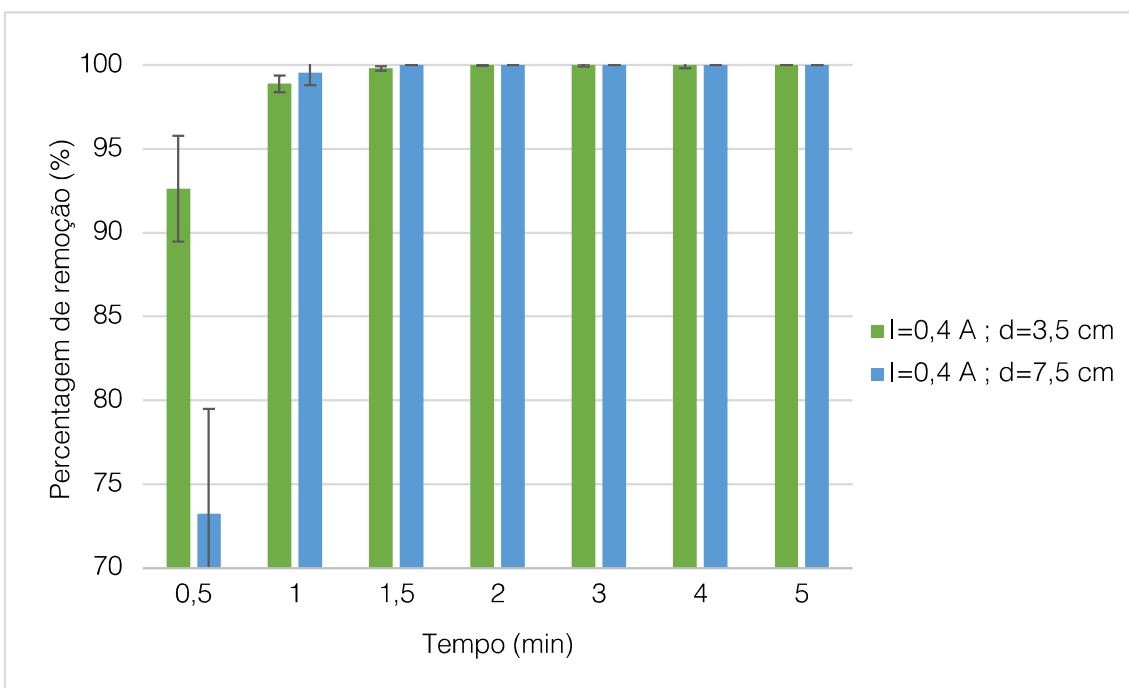


Figura 3.5 - Representação gráfica dos resultados obtidos para a taxa de remoção em função do tempo para uma intensidade de corrente 0,4 A com distâncias entre elétrodos de 3,5 e 7,5 cm, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,1 M e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.

Foi possível verificar que a intensidade da corrente elétrica desempenha um papel importante na degradação do fármaco em solução. A percentagem da remoção dos fármacos é diretamente proporcional à intensidade da corrente, ou seja, quanto maior for a intensidade da corrente, maior será a taxa de degradação do fármaco.

Nos ensaios efetuados, é possível observar que para uma intensidade de corrente de 0,1 A e uma distância entre elétrodos de 7,5 cm se obteve uma percentagem de remoção de 80,2% ao fim de 10 min de reação, contrastando com as intensidades 0,2 e 0,4 A que apresentam remoção total ao fim de apenas 1,5 min de reação, para a mesma distância. Para a distância de 3,5 cm, o efeito da intensidade de corrente foi ainda mais acentuado. O tempo de ensaio para uma corrente de 0,1 A foi mais longo, cerca de 60 minutos, uma vez que ao fim de 30 minutos, ainda se verificavam diferenças significativas entre as duas distâncias, 3,5 e 7,5 cm.

No estudo realizado por Zhang et al. (2013) sobre o processo eletroquímico tridimensional para tratamento de águas residuais, é possível verificar uma concordância com os resultados obtidos. No referido estudo é demonstrado que apesar de o aumento da intensidade da corrente elétrica aumentar consideravelmente a percentagem de degradação do fármaco em solução, nem sempre se deve optar por esta solução, uma vez que para valores mais elevados da corrente, o acompanhamento da degradação do fármaco torna-se mais difícil e há também um aumento dos custos energéticos associados (C. Zhang et al. 2013).

Assim sendo, a intensidade de corrente mais adequada é 0,1 A, uma vez que este valor possibilita uma melhor monitorização do ensaio, apresenta uma degradação bastante satisfatória e um menor custo energético.

3.1.1.3. Influência do pH

De forma a avaliar o efeito do pH da solução, foram preparadas 4 soluções com diferentes valores de pH (3, 5, 7 e 9) e avaliou-se a remoção da carbamazepina ao longo de 10 minutos (Figura 3.6).

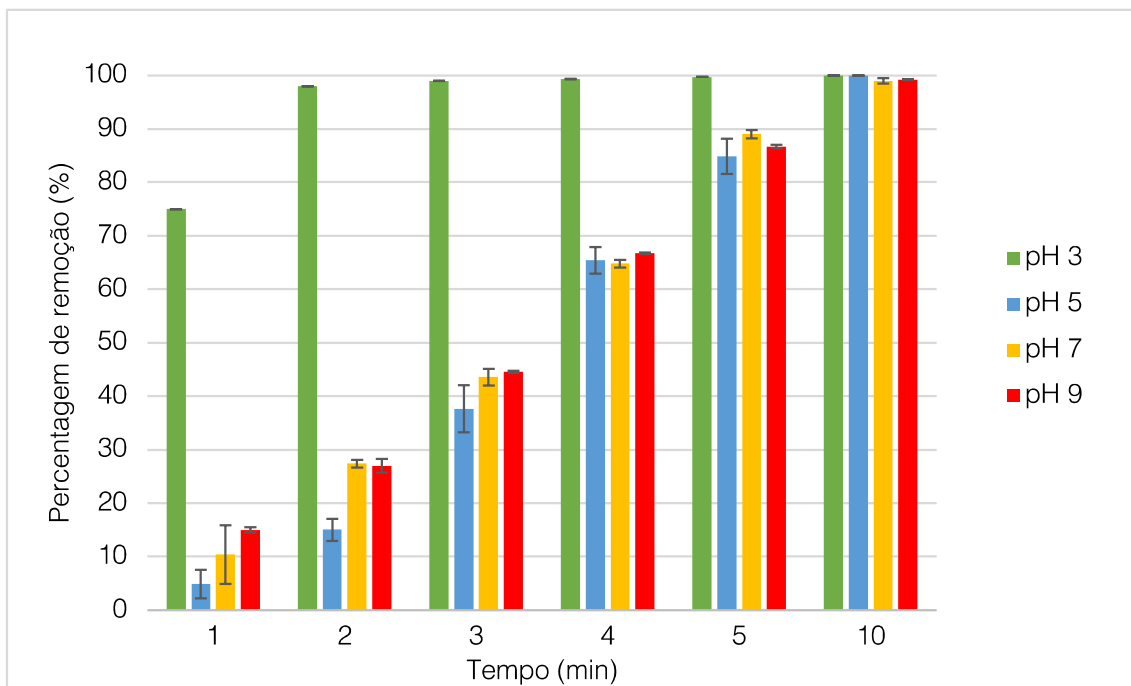


Figura 3.6 - Representação gráfica dos valores da percentagem de remoção da carbamazepina em função do tempo para diferentes valores de pH, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável, distância entre elétrodos de 7,5 cm, intensidade de corrente de 0,1 A, [NaCl] de 0,1 M e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.

Através da análise da Figura 3.6 é possível observar que a solução com pH 3 apresenta uma taxa de remoção mais rápida, alcançando uma remoção de 98% ao fim de 2 minutos. Estes resultados estão em conformidade com os obtidos por Yang et al. (2019) no estudo efetuado sobre a remoção da CBZ por processos 3D. Para os restantes valores de pH, observa-se um comportamento semelhante. A taxa de remoção apresenta um aumento uniforme ao longo do tempo, alcançando uma percentagem de remoção de 100,0, 99,0 e 99,2% ao fim de 10 minutos para os valores de pH 5, 7 e 9, respetivamente. Os resultados obtidos podem ser explicados devido ao facto da estrutura $-CONH_2$ apresentar uma maior degradação em pH mais ácidos (Yang et al. 2019).

3.1.1.4. Influência do material dos elétrodos

Com o objetivo de avaliar a capacidade de remoção dos elétrodos, foram realizados ensaios onde se variaram os materiais do ânodo e do cátodo (Figura 3.7).

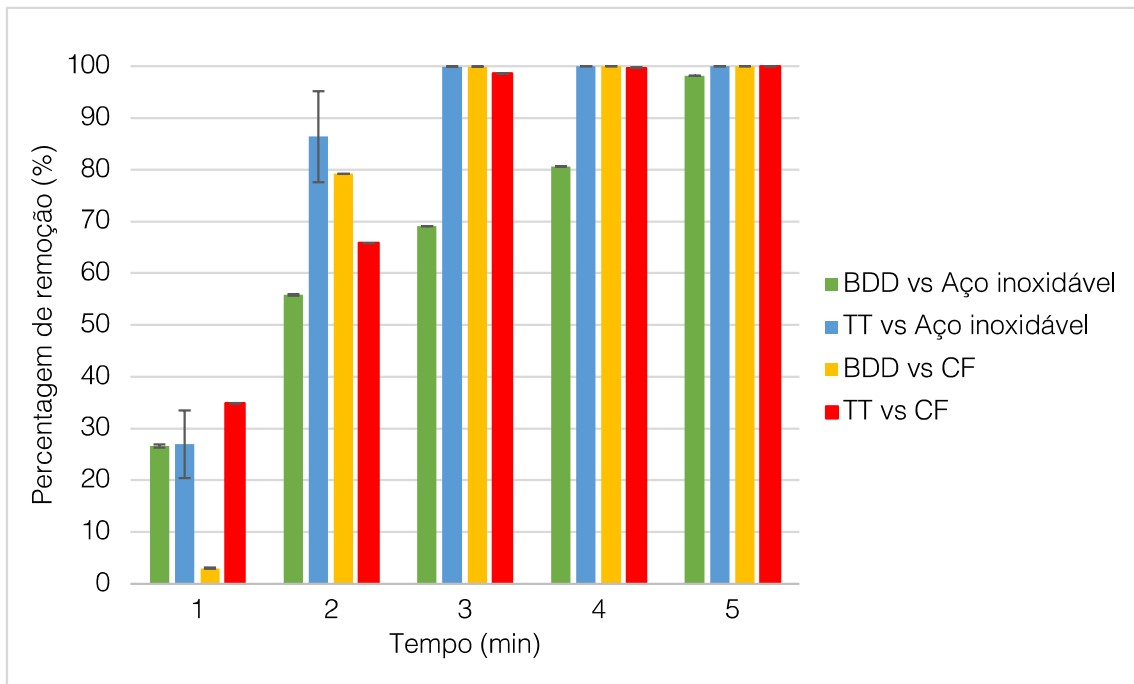


Figura 3.7 - Representação gráfica dos valores da percentagem de remoção da carbamazepina em função do tempo para combinações de elérodos distintas (BDD vs aço inoxidável; titânio vs aço inoxidável; BDD vs *carbon felt*; titânio vs *carbon felt*), utilizando em cada ensaio uma distância de 7,5 cm entre elérodos, pH 7, [NaCl] de 0,1 M, intensidade de corrente 0,1 A, e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.

O conjunto de elérodos que apresentou uma melhor remoção do fármaco foi o titânio vs aço inoxidável, uma vez que apresentava uma percentagem de remoção de cerca de 85% aos 2 min de reação. Em contrapartida, o conjunto de elérodos que apresentou a percentagem de remoção mais baixa foi o BDD vs aço inoxidável, apresentando um valor de remoção de carbamazepina de 80% ao fim de 4 min de reação. Estes resultados podem ser explicados de acordo com as diferentes seletividades entre ânodos e a molécula alvo (Martínez-Huitle and Andrade 2011). Neste caso, a combinação titânio vs aço inoxidável aparenta ter uma maior seletividade e eficiência de degradação da carbamazepina em comparação com a combinação BDD vs aço inoxidável.

3.1.1.5. Influência da força iónica

De forma a avaliar o efeito da concentração de eletrólito no processo eletroquímico, realizaram-se ensaios onde se utilizaram duas concentrações diferentes de eletrólito, NaCl, 0,1 e 0,01 M.

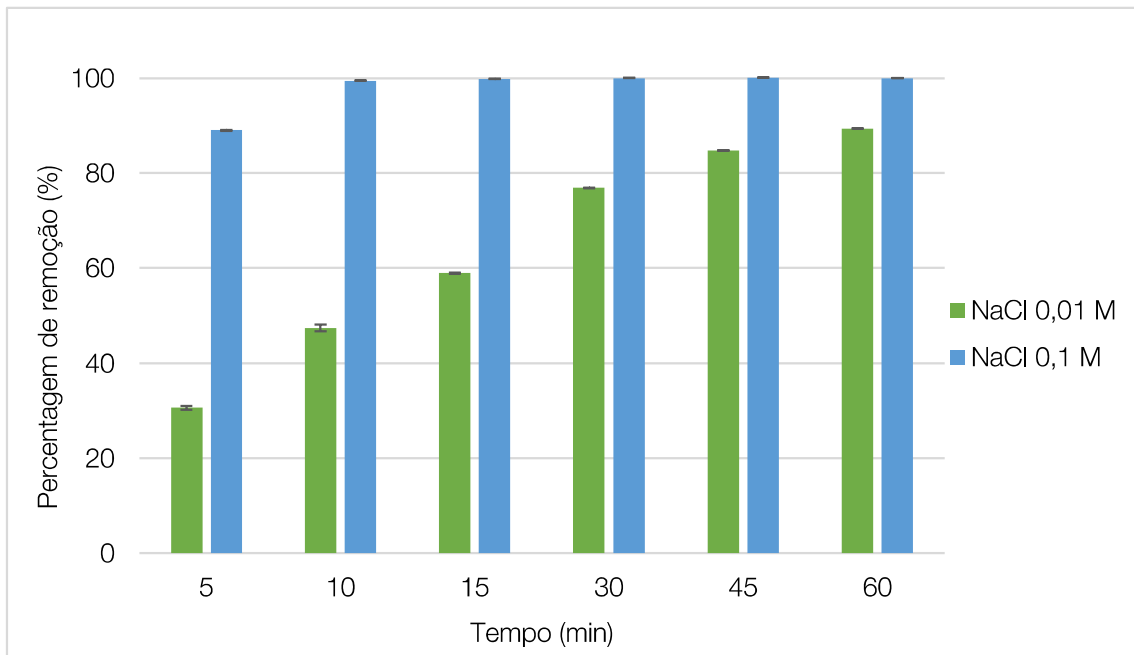


Figura 3.8 - Representação gráfica dos valores da percentagem de remoção da carbamazepina em função do tempo para diferentes valores da concentração de NaCl (0,01 e 0,1 M), utilizando a distância 7,5 cm entre elétrodos, pH 7, intensidade de corrente 0,1 A, e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.

Verificou-se que para as forças iónicas mais baixas, a remoção da CBZ não foi tão elevada quando comparada com forças iónicas mais elevadas. No entanto, observou-se um aumento gradual ao longo do tempo da percentagem de remoção para uma concentração de NaCl de 0,01 M. Estes valores estão de acordo com os obtidos no estudo realizado por Jara et al. (2007), uma vez que o autor também concluiu que quanto maior for a concentração de NaCl, maior será a percentagem de remoção observada, uma vez que se transferirá mais corrente elétrica para a solução.

3.1.2. Processo eletroquímico 3D

As combinações das condições de trabalho dos ensaios 2D que apresentaram os melhores resultados nos estudos efetuados acima foram adotadas nos ensaios do processo eletroquímico 3D. Assim, utilizou-se uma distância entre elétrodos de 3,5 cm, a combinação de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, intensidade de corrente 0,1 A, concentração de NaCl de 0,1 M e concentração de carbamazepina de 10 mg/L. No entanto, verificou-se que para a distância de 3,5 cm entre os elétrodos os carvões não se distribuíam

uniformemente entre os elétrodos. Assim, considerou-se mais adequada para os ensaios 3D a distância de 7,5 cm (Figura 3.9).

Os resultados foram apresentados com os respetivos desvios padrões.

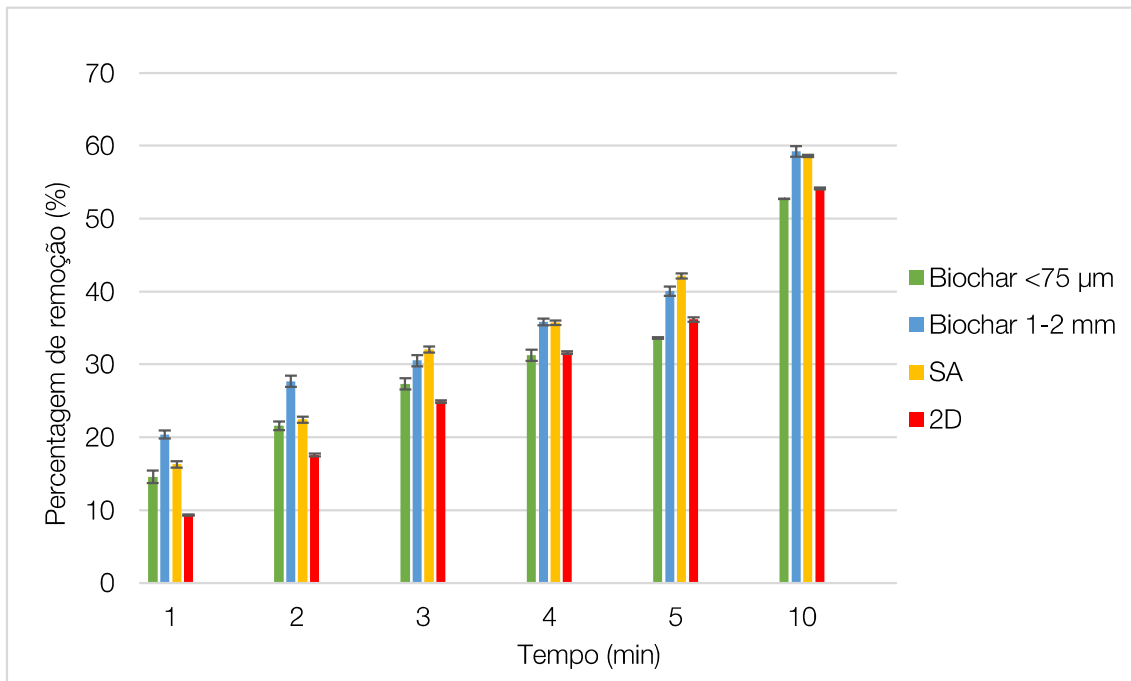


Figura 3.9 - Representação gráfica dos resultados obtidos para a percentagem de remoção de carbamazepina, utilizando-se os diferentes adsorventes em estudo, uma distância entre elétrodos de 7,5 cm, a combinação de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, intensidade de corrente 0,1 A, [NaCl] de 0,1 M e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.

Através da análise da Figura 3.9, é possível perceber que a remoção da CBZ é beneficiada pela presença de um terceiro elétrodo (adsorvente sob a forma de partículas), tal como descrito no estudo efetuado por (Alighardashi, Agha, and Ebrahimzadeh 2018).

O adsorvente que apresentou uma melhor percentagem de remoção de CBZ foi o biochar 1-2 mm, contrastando com o biochar < 75 µm que apresentou a percentagem de remoção mais baixa. Ao fim de 10 min, obteve-se uma percentagem de remoção de 52,7, 59,3 e 58,6% para o biochar < 75 µm, biochar 1-2 mm e carvão ativado granulado da Saratech®, respetivamente.

No estudo realizado por Bhattacharya et al. (2020), é possível observar que para as condições iniciais (concentração inicial da solução de CBZ de 5 mg/L, concentração de adsorvente de 1 g/L, pH 2 e tempo de reação de 120 minutos), se conseguiu remover cerca de 99% de CBZ (Bhattacharya et al. 2020).

Comparando os resultados obtidos com a literatura, pode-se concluir que estes são mais satisfatórios, uma vez que para um tempo de reação bastante inferior (10 min), se conseguiu remover cerca de 60% de fármaco para o biochar 1-2 mm e carvão ativado granulado da Saratech®. Para o biochar 1-2 mm foi efetuado um estudo de forma a avaliar qual seria a melhor condição de trabalho. Assim, foram realizados ensaios onde se utilizou o biochar 1-2 mm em diferentes condições, seco, hidratado e saturado.

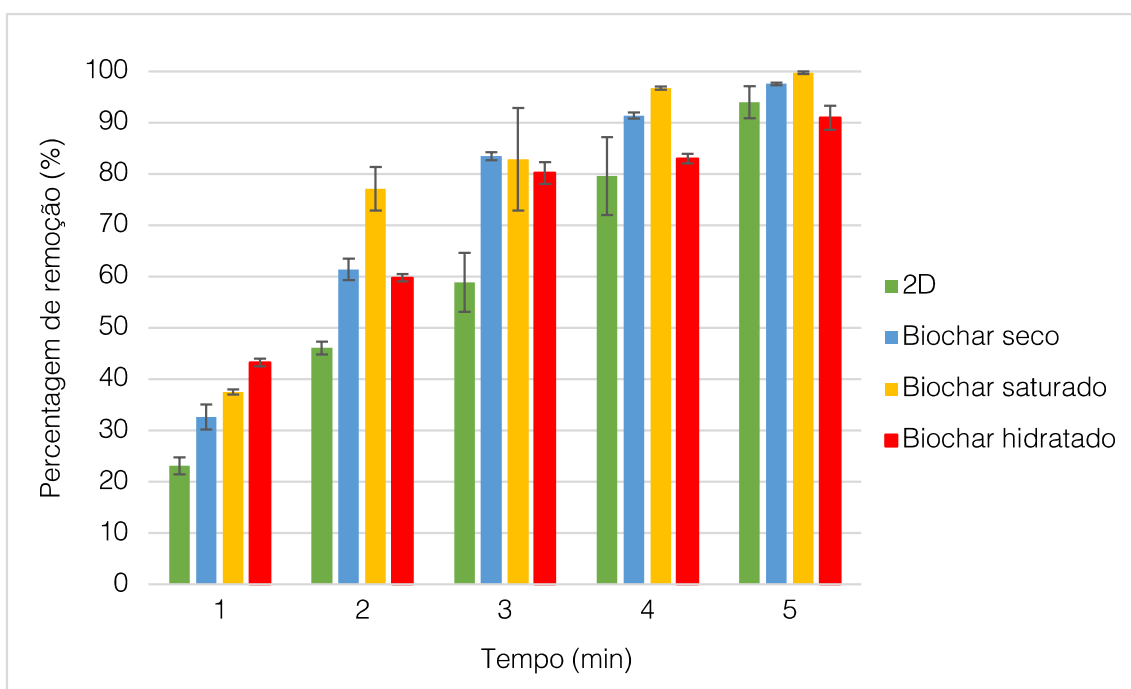


Figura 3.10 - Representação gráfica dos resultados obtidos para a percentagem de remoção de carbamazepina, utilizando-se o biochar 1-2 mm em diferentes condições (seco, hidratado e saturado), distância entre elétrodos de 7,5 cm, a combinação de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, intensidade de corrente 0,1 A, [NaCl] de 0,1 M e concentração de carbamazepina de 10 mg/L.

Através dos resultados experimentais foi possível verificar que o biochar 1-2 mm saturado apresenta uma percentagem de remoção de carbamazepina superior (99,8%), ao fim de 5 minutos, quando comparado com os biochars nas restantes condições. No estudo realizado por Zhan et al. (2019), verificou-se que a utilização de carvão ativado pré-saturado na solução em estudo, apresenta benefícios para a remoção do fármaco.

Relativamente à análise estatística, os resultados mostram que nos primeiros 3 min, o pré-tratamento do biochar influenciou significativamente na remoção de CBZ ($p < 0,05$), mostrando um aumento na remoção de CBZ quando comparado

ao processo 2D. Este resultado não era espectável de acordo com os resultados dos obtidos de adsorção para o biochar hidratado. Após 4 min, o biochar seco e o saturado apresentaram eficiências de remoção superiores a 95%, significativamente diferentes entre si ($p < 0,05$) e do biochar hidratado e do processo 2D.

3.2. Diclofenac

Nos subcapítulos seguintes, apresentam-se os resultados obtidos para os ensaios experimentais do processo eletroquímico 2D onde se estudou a influência de alguns parâmetros, que permitiram otimizar o processo 2D e definir as condições a usar no processo eletroquímico 3D. No anexo B encontram-se os valores obtidos nos respetivos ensaios.

Os resultados foram apresentados com os respetivos desvios padrões.

3.2.1. Ensaio de adsorção

Foram realizados ensaios para avaliar a capacidade de adsorção dos três adsorventes na presença de DCF. Testou-se o efeito da concentração inicial de DCF, o pH da solução inicial e a força iónica, e concluiu-se que o adsorvente que apresentou a melhor capacidade de adsorção para os três parâmetros foi o carvão ativado granulado da Saratech® com uma taxa de adsorção de 7,12, 4,23 e 3,528 mg/g, respetivamente.

Para o biochar < 75µm obteve-se um valor para a capacidade de adsorção de 0,40, 0,40 e 0,36 mg/g, para o efeito da concentração inicial de DCF, o pH da solução inicial e a força iónica, respetivamente. O biochar 1-2 mm apresentou um valor de 0,070, 0,16 e 0,065 mg/g, para o efeito da concentração inicial de DCF, o pH da solução inicial e a força iónica, respetivamente.

3.2.2. Processo eletroquímico 2D

Nos ensaios eletroquímicos do DCF foram consideradas as vantagens económicas do uso do MMO em relação ao BDD e tendo em conta que nas 3 combinações para a CBZ a remoção é praticamente completa após 3 minutos de processo, a combinação titânio e aço inoxidável foi escolhida para os ensaios subsequentes com outros fármacos.

3.2.2.1. Influência da distância dos elétrodos

A eficiência da remoção de DCF foi avaliada para as distâncias de 3,5 e 7,5 cm (Figura 3.21).

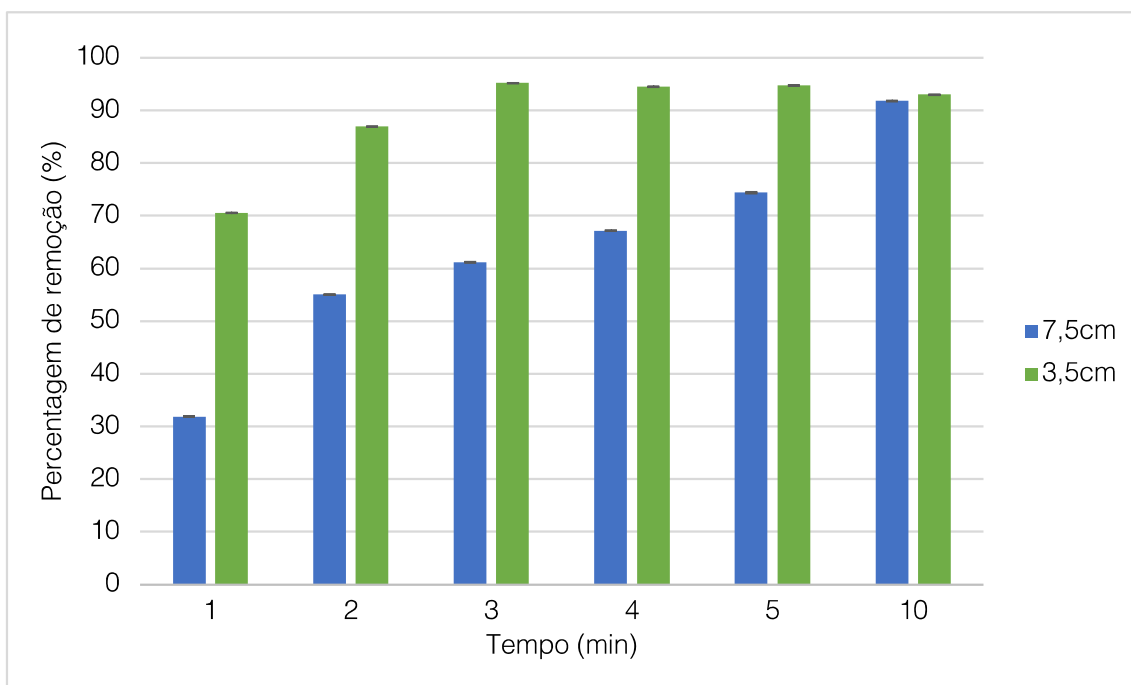


Figura 3.11 - Representação gráfica da comparação dos resultados obtidos para a taxa de remoção em função do tempo para as distâncias 3,5 e 7,5 cm, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] 0,1 M, intensidade de corrente 0,1 A e concentração da solução de diclofenac de 10 mg/L.

Utilizando uma distância entre elétrodos de 3,5 cm é possível obter uma remoção de aproximadamente 87% ao fim de 2 min de reação, o que dificulta a monitorização do processo eletroquímico. No mesmo período de tempo, para a distância de 7,5 cm a taxa de remoção foi apenas 55%. No entanto, após 10 min de reação a remoção da CBZ foi de cerca de 90% para as duas distâncias.

Tal como foi explicado para a CBZ no capítulo 3.1.1.1, a influência da distância entre elétrodos para o DCF deve-se ao facto de a quantidade de energia

fornecida ao sistema, para gerar um campo elétrico e induzir o movimento de iões, ser inferior quando os elétrodos estão mais próximos (Vasudevan et al. 2013).

3.2.2.2. Influência do pH

De forma a avaliar o efeito do pH da solução, foram testados diferentes valores de pH (3, 5, 7 e 9) e avaliou-se a remoção do DCF ao longo de 10 minutos (Figura 3.22).

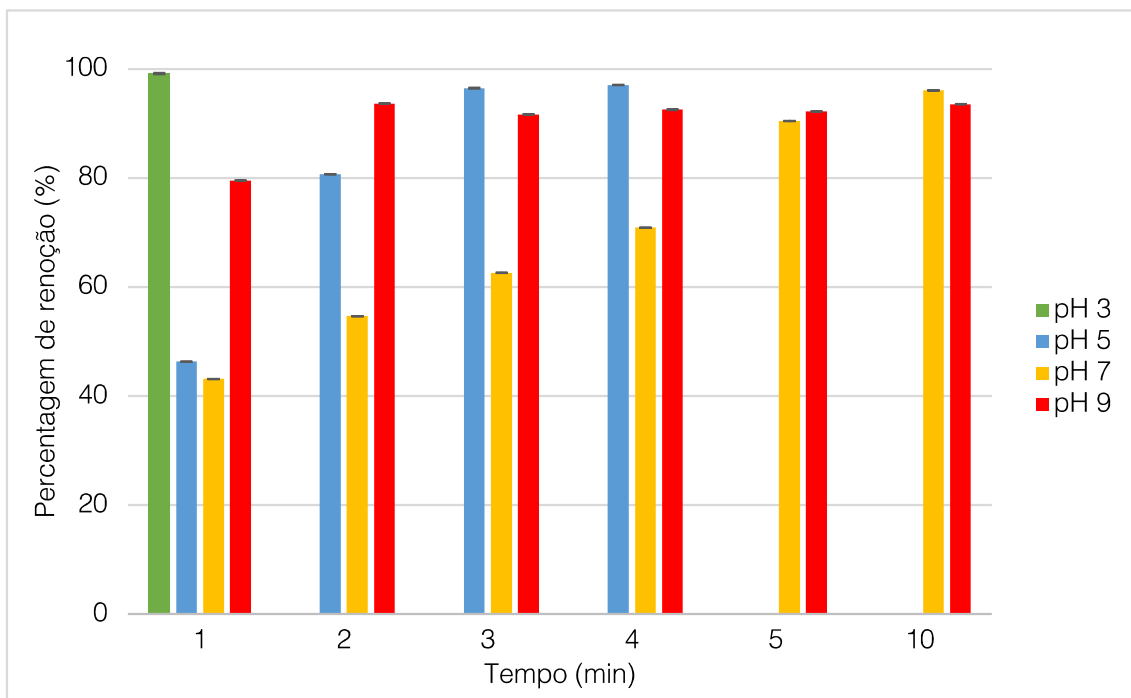


Figura 3.12 - Representação gráfica dos valores da percentagem de remoção do diclofenac em função do tempo para diferentes valores de pH (3, 5, 7 e 9) para uma distância entre elétrodos de 7,5 cm, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável, [NaCl] 0,1 M, intensidade de corrente 0,1 A e concentração da solução de diclofenac de 10 mg/L.

Analisando os resultados, pode-se concluir que o pH que apresenta uma taxa de remoção mais eficaz é o pH 3, uma vez que apresenta uma remoção de 99% ao fim de 1 min de reação. Rosales et al. (2019) estudaram diferentes processos de oxidação avançada na degradação do DCF a diferentes valores de pH e verificaram que a pH mais ácido, a degradação era sempre mais rápida. A forma neutra deste composto, que predomina a pH ácido, apresenta menor solubilidade (solubilidade limite próxima dos 10 mg/L) o que poderá levar à precipitação do DCF a este pH. A concentrações mais altas estes autores indicam que a melhor solução é trabalhar com pH neutro (Rosales et al. 2019). Em

contrapartida, o pH 7 apresenta uma taxa de remoção inferior, mas com um aumento gradual ao longo do tempo, atingindo uma taxa de 96% ao fim de 10 min.

3.2.2.3. Influência da força iónica

Foi feito o estudo da influência da força iónica na remoção do diclofenac e os resultados encontram-se representados na Figura 3.23.

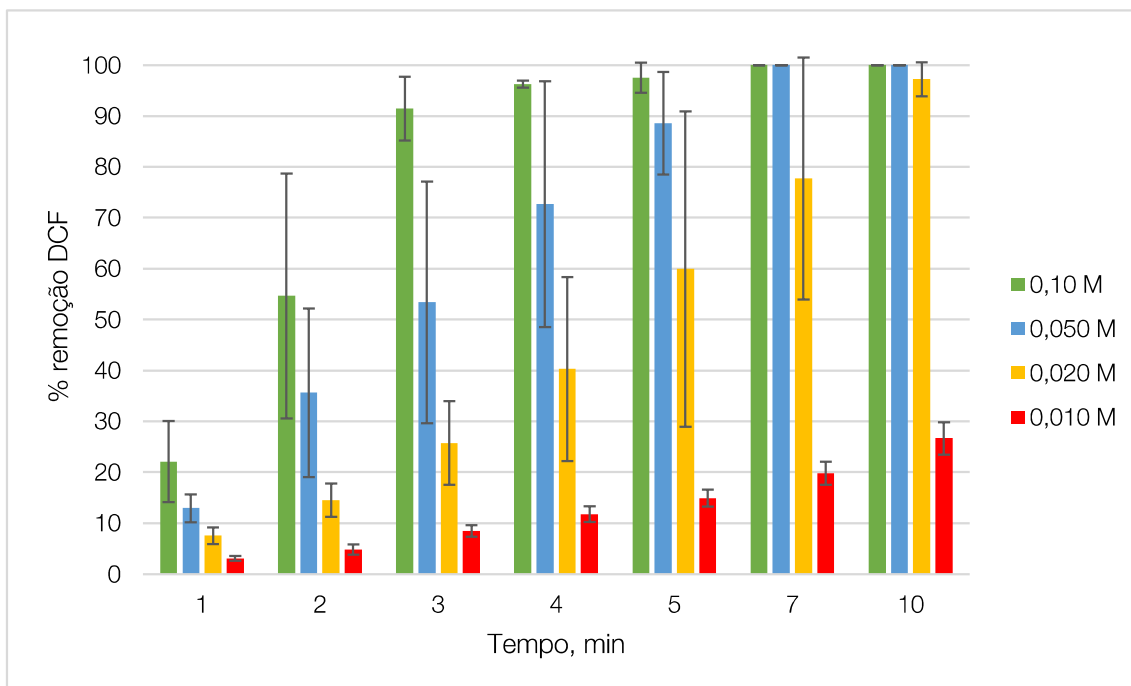


Figura 3.13 - Representação gráfica dos valores da percentagem de remoção do diclofenac em função do tempo para diferentes valores da força iónica (0,10, 0,050, 0,020, 0,010 M), para uma distância entre eléctrodos de 7,5 cm, utilizando os eléctrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, intensidade de corrente 0,1 A e concentração da solução de diclofenac de 10 mg/L.

A força iónica que apresenta uma cinética mais rápida e uma taxa de remoção mais elevada é a que corresponde a uma concentração de NaCl de 0,10M. Por outro lado, uma concentração de NaCl de 0,010M apresenta uma cinética mais lenta e uma taxa de remoção inferior. O valor da concentração de NaCl de 0,020M apresenta uma degradação da molécula de DCF com um aumento gradual ao longo do tempo, atingindo aos 10 min valores muito próximos dos obtidos para uma concentração de NaCl de 0,10M, próximo de 100%. Como já foi explicado anteriormente no capítulo 3.1.1.5 sobre a CBZ, Jara et al. (2007) também concluiu que quanto maior for a concentração de NaCl, maior será a percentagem de remoção observada, uma vez que a quantidade de corrente eléctrica que passa para a solução será maior (Jara et al. 2007). Além disso, um aumento na concentração

de NaCl leva a um aumento na produção de oxidantes, o que reduz a concentração final de diclofenac (Mohammadi et al. 2021).

Além disso, verifica-se que com uma força iónica correspondente a uma concentração de NaCl de 0,02M que o valor da condutividade da solução no fim da reação respeitava ao limites estabelecidos pela legislação referente ao tratamento de águas residuais (3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (Paredes 2017).

3.2.2.4. Influência da concentração

De forma a avaliar o efeito da concentração na remoção de DCF, foi efetuado um estudo com diferentes valores para a concentração da solução de trabalho (Figura 3.24).

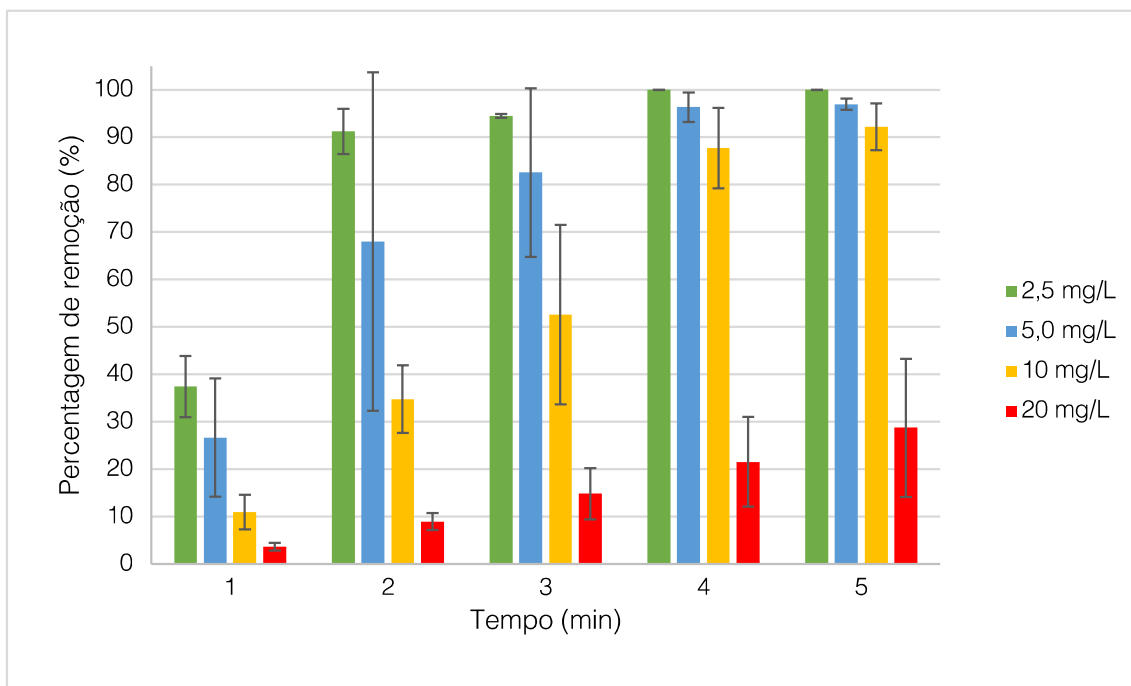


Figura 3.14 – Representação gráfica dos valores da percentagem de remoção do diclofenac em função do tempo para diferentes valores da concentração da solução de trabalho (2,5, 5,0, 10 e 20 mg/L) para uma distância de 7,5 cm, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] 0,1 M, intensidade de corrente 0,1 A e concentração da solução de diclofenac de 10 mg/L.

É possível verificar que para concentrações mais elevadas, o máximo de remoção é atingido mais rapidamente quando comparadas com concentrações menos elevadas, o que era espectável. Para uma concentração de 2,5 mg/L, atingiu-se uma taxa de remoção de 100% aos 4 min. Por outro lado, para uma concentração de 20 mg/L, atingiu-se uma taxa de remoção de cerca de 30% ao

fim de 5 min. A concentração que apresenta uma taxa de remoção mais uniforme em função do tempo é a concentração de 10 mg/L onde se remove cerca de 90% do fármaco ao fim de 5 min.

Comparando os resultados obtidos com a literatura, é possível confirmar que o aumento da concentração inicial de fármaco torna menos eficiente a remoção do mesmo (Ji, Liu, and Tian 2017). No estudo analisado, observou-se um decréscimo na taxa de remoção de 98 para 90% quando se aumentou a concentração inicial de DCF de 278 para 950 mg/L, onde as condições iniciais foram as seguintes: concentração de eletrólito de 2 g/L, intensidade de corrente de 100 mA/cm² e pH da solução 3.

3.2.3. Processo eletroquímico 3D

De forma a avaliar a o efeito da presença dos três adsorventes em estudo, foram realizados ensaios experimentais onde se variou a massa do adsorvente, utilizando massas de 30, 300 e 600 mg de biochar 1-2 mm e de biochar < 75µm e uma massa de 30 mg para o carvão ativado granulado da Saratech®. Os resultados, que se encontram nas Figuras 3.25 a 3.28, foram apresentados com os respetivos desvios padrões.

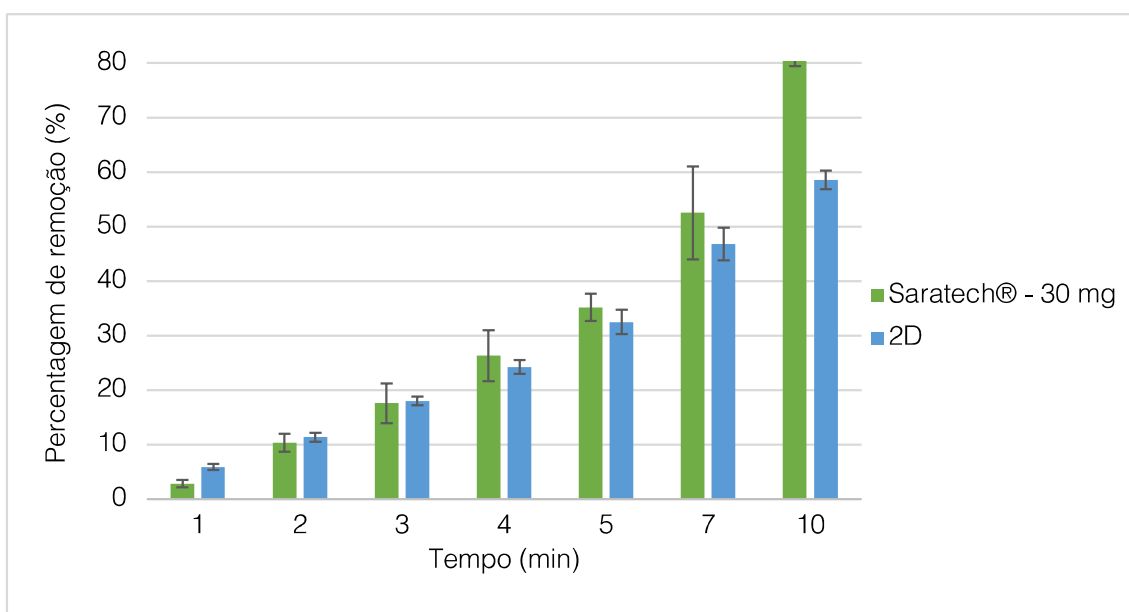


Figura 3.15 - Representação gráfica dos resultados obtidos no processo 3D, utilizando-se 30 mg de Saratech®, com uma distância entre elétrodos de 7,5 cm, um conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A, concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.

Verifica-se (Figura 3.25) que o uso no processo 3D do carvão ativado granulado da Saratech (massa de 30 mg) revela ser significativamente ($p < 0.05$) mais eficiente na remoção de fármaco do que o processo 2D, após 10 minutos de reação.

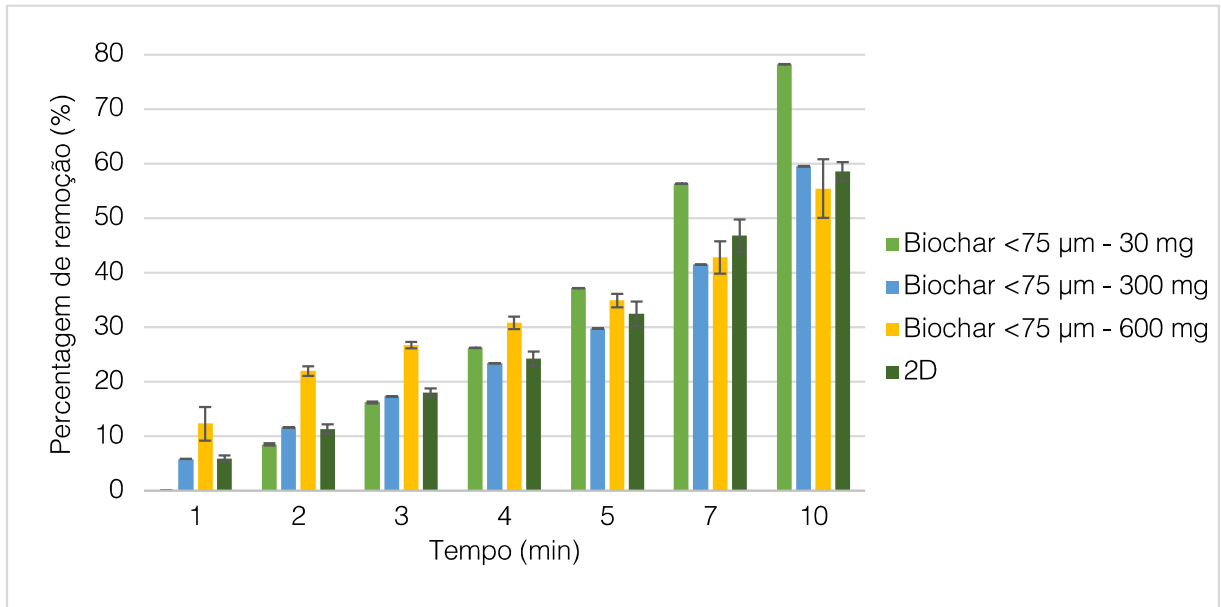


Figura 3.16 - Representação gráfica dos resultados obtidos no processo 3D, utilizando-se 30, 300 e 600 mg do Biochar <75 µm, com uma distância entre elétrodos de 7,5 cm, um conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A, concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.

Na Figura 3.26 verificam-se diferenças significativas ($p < 0.05$) na percentagem de remoção de fármaco entre as massas 30, 300 e 600 mg de biochar <75 µm, comparando com o processo 2D, após 10 minutos de reação.

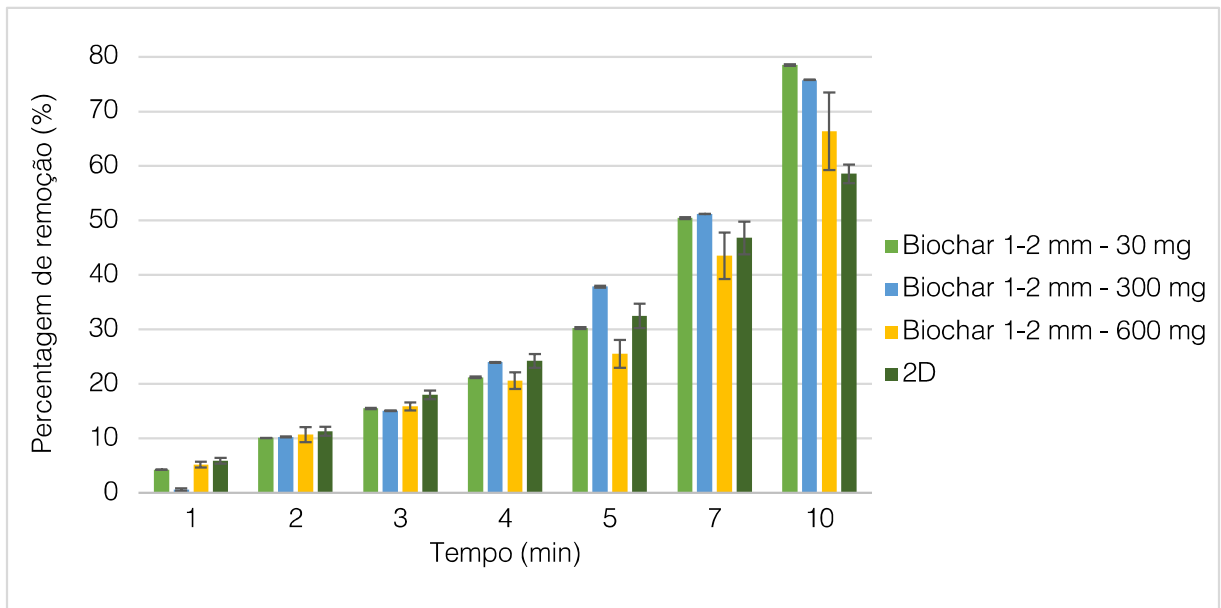


Figura 3.17 - Representação gráfica dos resultados obtidos no processo 3D, utilizando-se 30, 300 e 600 mg do Biochar <math>< 75 \mu\text{m}</math>, com uma distância entre elétrodos de 7,5 cm, um conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A, concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.

Verificou-se (Figura 3.27) que há diferenças significativas ($p < 0.05$) na percentagem de remoção de fármaco entre as massas 30, 300 e 600 mg de biochar 1-2 mm, comparando com o processo 2D, após 10 minutos de reação.

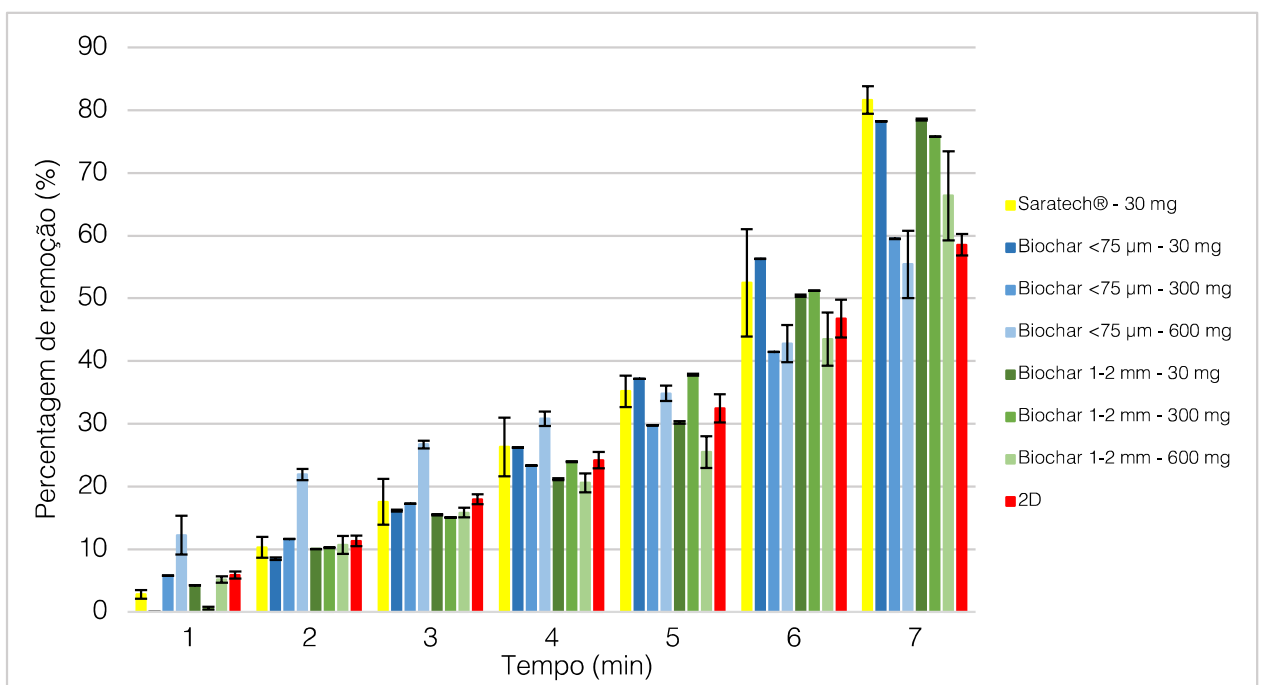


Figura 3.18 - Comparação dos resultados obtidos processo 3D para a percentagem de remoção de diclofenac utilizando três massas (30, 300 e 600 mg) dos adsorventes Biochar <math>< 75 \mu\text{m}</math> e Biochar 1-2 mm e 30 mg de Saratech®. Condições de trabalho: distância entre elétrodos de 7,5 cm, conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A e concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.

Comparando os resultados obtidos (Figura 3.28) para todos os adsorventes, verificou-se que ambos os biochars apresentavam taxas de remoção mais elevadas para massas de 30 mg quando comparadas com as taxas de remoção relativas às massas de 300 e 600 mg. Para o Saratech® usou-se apenas uma massa de 30 mg e observou-se um máximo de 81,6% para a percentagem de remoção de DCF. Para o biochar < 75µm obtiveram-se taxas de remoção de 78,3%, 59,5% e 55,4% para massas de 30, 300 e 600 mg, respetivamente ao fim de 10 minutos. Em relação ao biochar 1-2 mm, obtiveram-se taxas de remoção de 78,5%, 75,8% e 66,4% para massas de 30, 300 e 600 mg, respetivamente.

Pourzamani et al. (2018) demonstraram através de ensaios experimentais que o processo eletroquímico 3D apresenta uma maior percentagem de remoção, quando comparado com o processo, atingindo uma remoção de 99.6% de diclofenac, utilizando uma solução com pH inicial de 3,8, concentração inicial de 4 mg/L, intensidade de corrente de 0,02A e uma concentração de adsorvente de 70 mg/L, durante 85 minutos.

Analisando os resultados obtidos com os da literatura, a percentagem de remoção obtida nos ensaios efetuados durante a realização da presente dissertação são mais satisfatórios, uma vez que para um tempo de reação inferior, obteve-se valores bastante altos comparado como os obtidos por Pourzamani et al. (2018). Uma razão para este efeito pode ser o valor do pH inicial. Já foi mostrado em capítulos anteriores que, para valores de pH mais ácidos, a percentagem de remoção aumenta exponencialmente, não permitindo assim o acompanhamento detalhado do processo eletroquímico.

Analisando os resultados obtidos, foi possível verificar que, de uma forma geral, os melhores adsorventes são os Biochar <75 um e Biochar 1-2 mm. No entanto, obteve-se uma melhor taxa de remoção para os três adsorventes com uma massa de 30 mg, quando comparada com as massas 300 e 600 mg havendo diferenças significativas entre eles ($p < 0.05$).

De seguida, foi efetuado o estudo sobre a capacidade de remoção dos adsorventes, com diferentes preparações iniciais. Assim, realizaram-se ensaios experimentais, para os três adsorventes, onde estes se encontravam secos e saturados com a solução em estudo (diclofenac). As massas utilizadas foram 30

mg uma vez que forma as que apresentaram os melhores resultados para o processo 3D. Os resultados obtidos encontram-se nas Figuras 3.29 a 3.31.

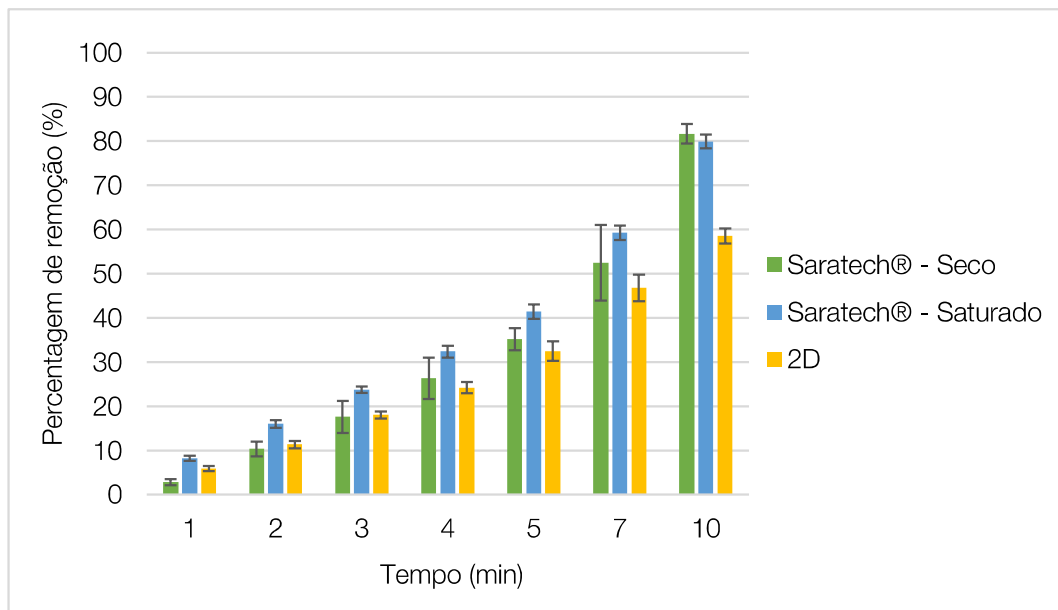


Figura 3.19 - Resultados obtidos para a percentagem de remoção de diclofenac utilizando Saratech® seco e saturado. Condições de trabalho: distância entre eletrodos de 7,5 cm, conjunto de eletrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A e concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.

Verificam-se na Figura 3.29 diferenças significativas entre o material seco e o saturado ($p < 0.05$). Comparando o Saratech® seco e saturado com o 2D verifica-se que para o seco só há diferenças significativas no início da reação e aos 10 minutos. No caso do material seco, os valores são sempre significativamente diferentes.

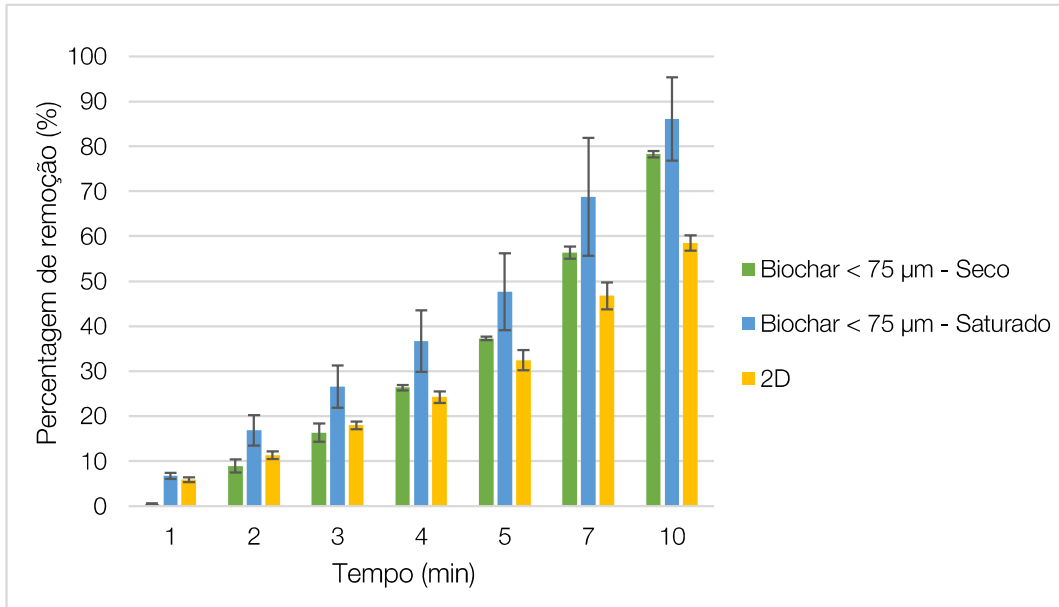


Figura 3.20 - Resultados obtidos para a percentagem de remoção de diclofenac utilizando Biochar < 75μm seco e saturado. Condições de trabalho: distância entre elétrodos de 7,5 cm, conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A e concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.

Na Figura 3.30 não se verificam diferenças significativas para o biochar < 75μm a partir do minuto 4. No entanto, há sempre diferenças significativas quando comparado com o 2D.

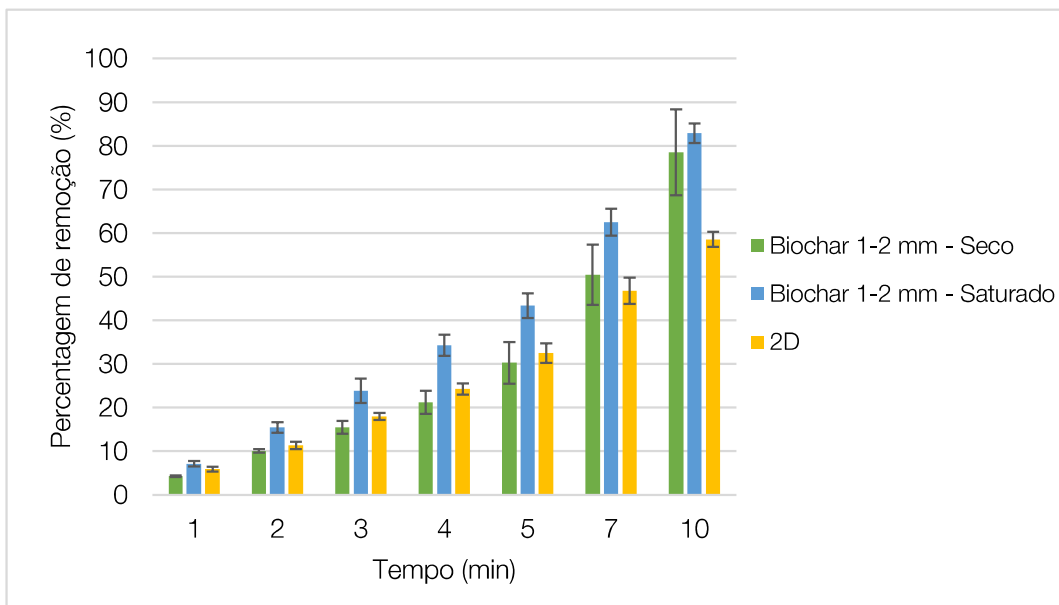


Figura 3.21 - Resultados obtidos para a percentagem de remoção de diclofenac utilizando Biochar 1-2 mm seco e saturado. Condições de trabalho: distância entre elétrodos de 7,5 cm, conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A e concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.

Relativamente ao biochar 1-2 mm (Figura 3.31) as diferenças são significativas durante praticamente toda a reação com exceção do minuto 10. No entanto, há sempre diferenças significativas quando comparado com o 2D.

Compara-se na Figura 3.32 o efeito da preparação inicial dos vários adsorventes.

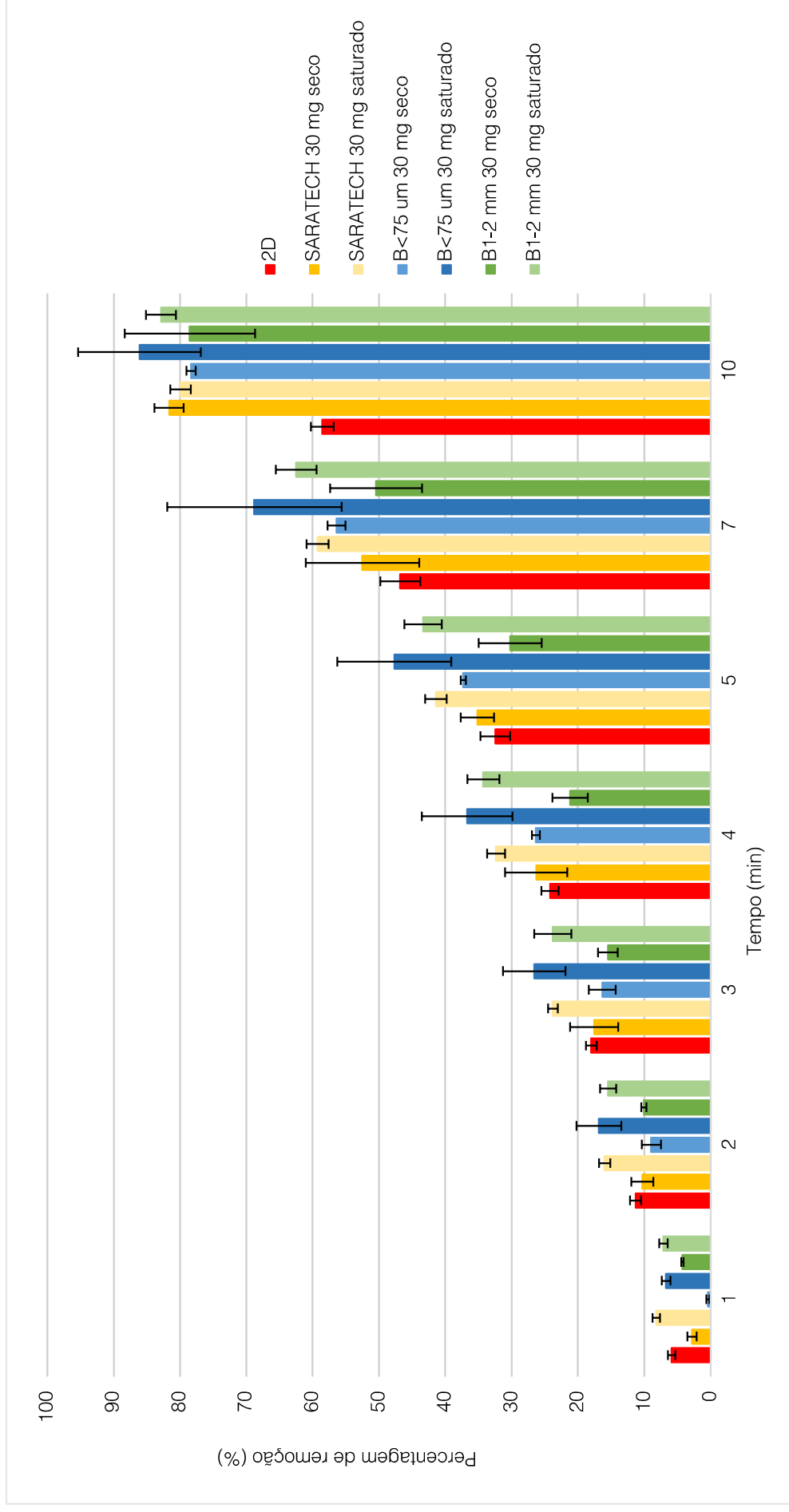


Figura 3.22 - Resultados obtidos para a percentagem de remoção de diclofenac utilizando os três adsorventes (Biochar 1-2 mm, Biochar < 75µm e Saratech®) secos e saturados e para o ensaio 2D. Condições de trabalho: distância entre eletrodos de 7,5 cm, conjunto de eletrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A e concentração da solução de trabalho de 10 mg/L

Analisando os resultados obtidos, é possível verificar que, para todos os adsorventes, se obtém uma percentagem de remoção mais elevada quando o adsorvente se encontra no estado saturado quando comparado com o estado seco. A percentagem de remoção mais elevada, 86,1%, foi alcançada ao fim de 10 min, utilizando o biochar < 75 µm saturado. O valor máximo obtido para o biochar 1-2 mm foi de 82,9% (saturado).

O Saratech® apresenta um valor superior para a percentagem de remoção de DCF apenas no minuto 10, quando se utilizou o adsorvente seco, 81,6%. Nos restantes tempos analisados, verificou-se o mesmo comportamento dos outros adsorventes, a utilização do adsorvente saturado apresenta um valor de remoção do fármaco superior.

A utilização de adsorvente saturado na solução em estudo, apresenta benefícios para a remoção do fármaco. Este efeito foi verificado por Zhan et al. (2019) utilizando carvão ativado para a remoção de fármacos presentes em águas residuais através do processo eletroquímico 3D (Zhan et al. 2019).

Comparando o Saratech®, o biochar < 75µm e o biochar 1-2 mm, não há diferenças significativas entre eles aos 10 minutos de reação. No entanto, a partir dos 4 minutos há diferenças significativas entre o Saratech® e o biochar 1-2 mm. Todos os resultados são significativamente diferentes comparando com o processo 2D.

3.3. Inibição das espécies reativas

3.3.1. Identificação das espécies reativas

Analisando os resultados obtidos para os ensaios eletroquímicos do fármaco diclofenac, foi possível verificar uma baixa reprodutibilidade entre si. Isto deve-se ao facto da solução em estudo não se manter estável depois de submetida ao processo eletroquímico, devido à formação de espécies químicas ativas que reagem com o diclofenac ao longo do tempo.

Tal como se apresentou previamente, no ânodo de MMO há a formação de espécies reativas de cloro, em particular de hipoclorito (Uğurlu et al. 2018). A natureza química destas espécies reativas é dependente do pH da solução de trabalho e da concentração de NaCl. Na Figura 3.33 está a representação gráfica

que compara a percentagem de espécies de cloro ativo em função do pH. O valor de pH eleito como mais favorável para a realização dos ensaios experimentais foi o pH 7, uma vez que se conseguiu observar uma diminuição mais uniforme para a degradação de diclofenac. Assim sendo, podemos observar que a pH 7 há a formação de HClO e OCl⁻. A grande falta de reprodutibilidade dos ensaios experimentais para este fármaco pode ser explicada pela formação destas espécies reativas, uma vez que acabado o processo eletroquímico, a solução de diclofenac continua a reagir com estas espécies HClO e OCl⁻, o que provoca uma diminuição da concentração de diclofenac (Palma-Goyes, Rivera, and Vazquez-Arenas 2019).

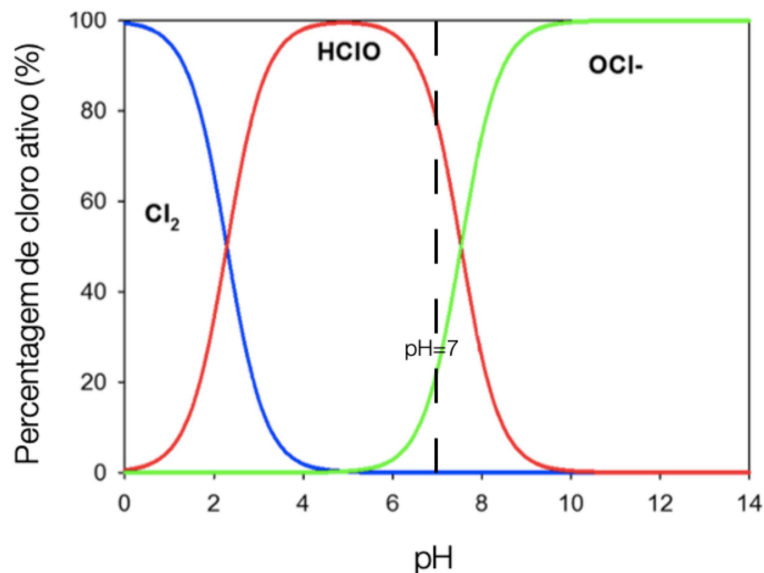


Figura 3.23 - Percentagem de espécies de cloro em função do pH usando uma concentração total de cloro de 0,05 mol/L (Adaptado) (Palma-Goyes, Rivera, and Vazquez-Arenas 2019).

Para comprovar a presença destas espécies foram realizados cinco testes (A, B, C, D, E). Os procedimentos experimentais adotados para os testes estão descritos na Tabela C.1 presente no Anexo C (Pinkernell et al. 2000; Torres-Palma et al. 2021).

3.3.2. Inibidores das espécies reativas

Uma vez comprovada a existência das espécies reativas (HClO e OCl⁻), foi necessário verificar qual o inibidor das espécies (*quencher*) que melhor reduzia estas espécies. Foram testadas quatro soluções de ácido ascórbico, nitrito de

sódio, sulfito de sódio e tiosulfato de sódio (T. Y. Zhang et al. 2015). Foram realizadas análises espectrofotométricas com a solução de diclofenac submetida ao processo eletroquímico contendo cada um dos *quenchers* de forma a comprovar a inibição da produção das espécies reativas. Apenas o nitrito de sódio não inibia por completo as espécies reativas, tendo sido descartado e os ensaios seguintes prosseguiram apenas com ácido ascórbico, sulfito de sódio e tiosulfato de sódio. Estas soluções foram adicionadas à solução de trabalho e verificou-se a estabilidade desta solução ao longo de 24 horas em duas situações distintas: solução sem reagir, ou seja, no tempo zero, e solução depois de 5 minutos de processo eletroquímico. Verificou-se que nenhum dos *quenchers* oxidava o DCF mantendo-se constante a sua concentração mesmo após 24 h. No caso da adição de *quencher* (0,005 M) após 5 minutos do processo 2D, verificou-se que a concentração de DCF se manteve constante ao longo do tempo, ao contrário da solução sem *quencher* cuja concentração vai diminuindo ao longo do tempo. Estes resultados estão apresentados na Figura 3.34.

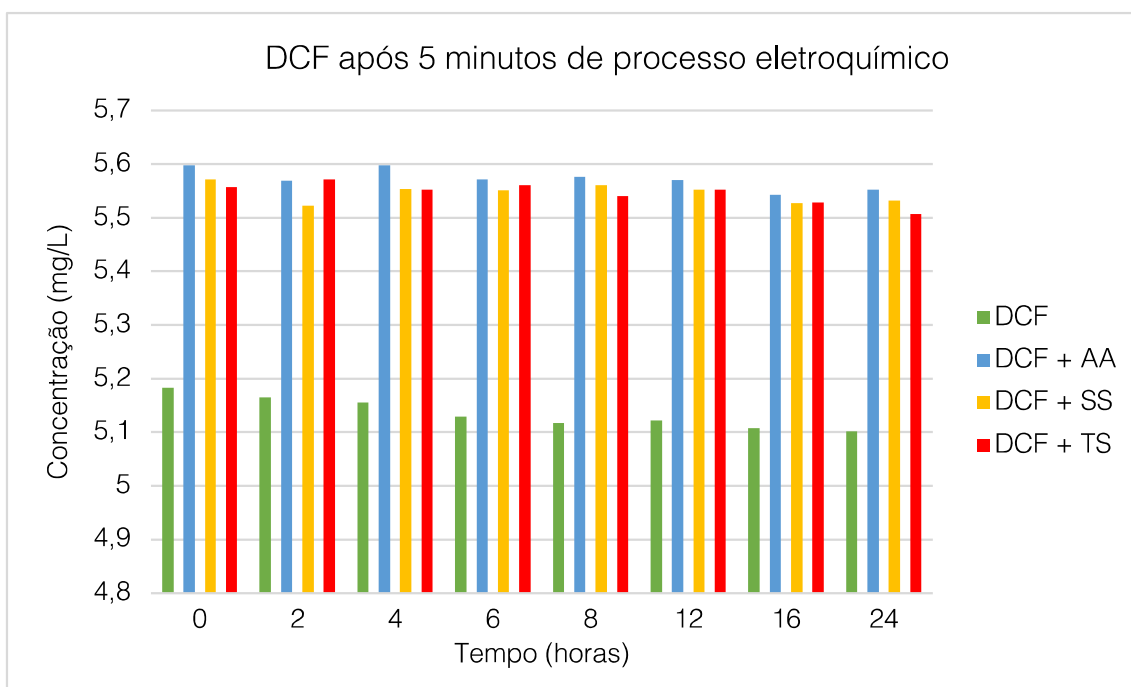


Figura 3.24 - Resultados obtidos para os valores da concentração da solução de diclofenac (após 5 minutos de processo eletroquímico) utilizando as soluções de quenching (ácido ascórbico, sulfito de sódio e tiosulfato de sódio). Condições de trabalho: distância entre elétrodos de 7,5 cm, conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A e concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.

Tendo em conta os resultados obtidos e resultados previamente reportados na literatura (Wang, Xu, and Zhang 2020) onde o tiosulfato de sódio era usado como *quencher* durante processos de oxidação do DCF e de outros fármacos, este quencher foi escolhido para os ensaios subsequentes. Nas Figuras 3.35 e 3.36 é possível verificar a evolução da degradação da solução de diclofenac ao longo de 8 horas na ausência de *quencher* e na presença de *quencher*.

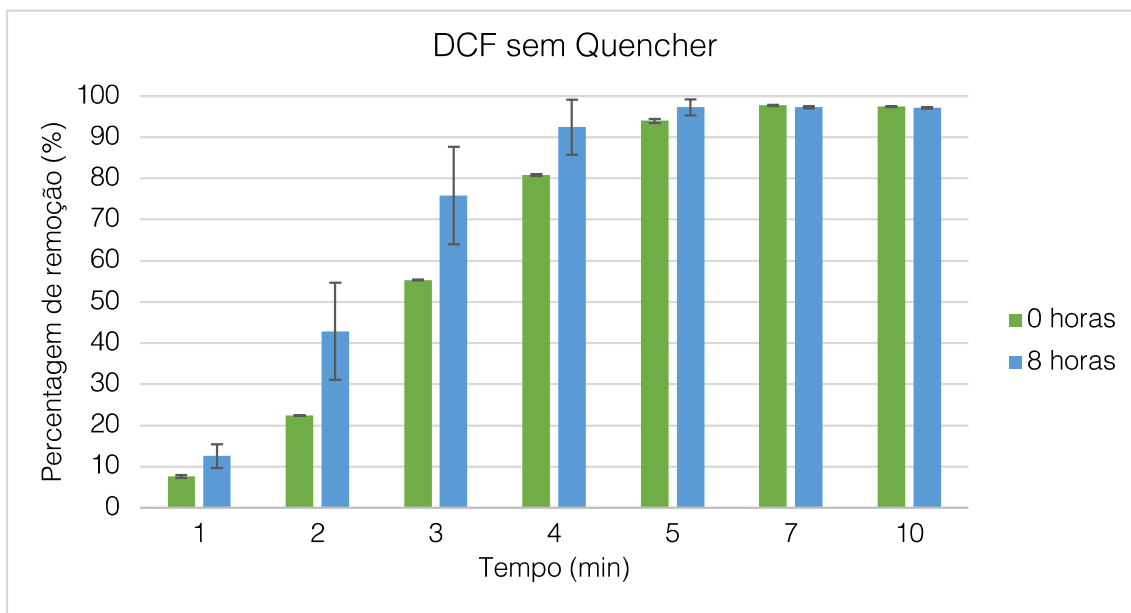


Figura 3.25 - Resultados obtidos para a percentagem de remoção de diclofenac ao fim de 0 e 8 horas na ausência de *quencher*. Condições de trabalho: distância entre elétrodos de 7,5 cm, conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A e concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.

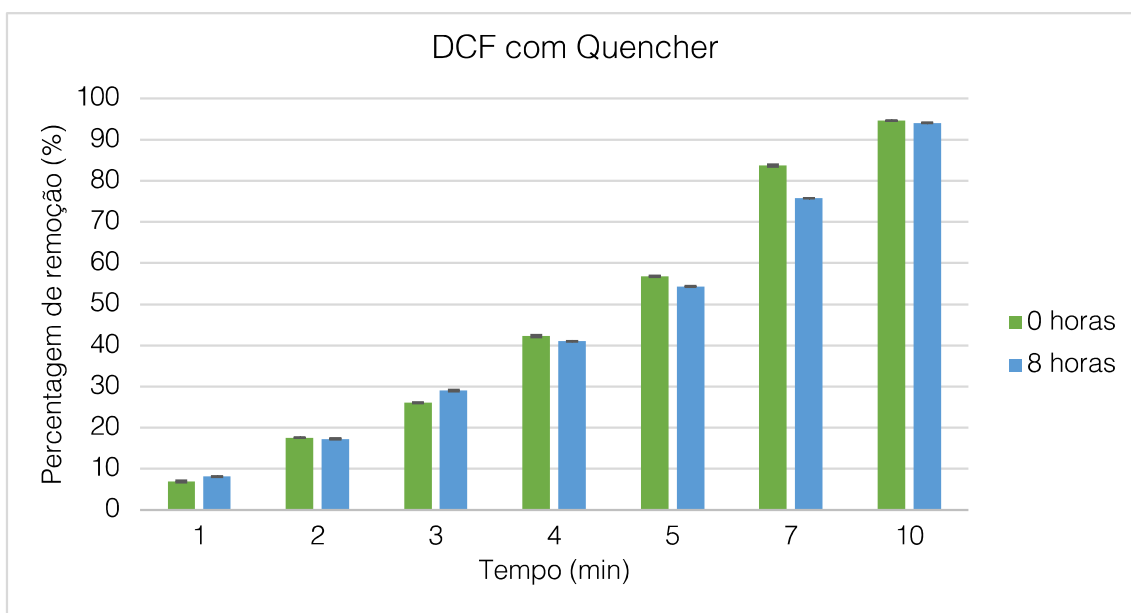


Figura 3.26 - Resultados obtidos para a percentagem de remoção de diclofenac ao fim de 0 e 8 horas na presença de *quencher*. Condições de trabalho: distância entre elétrodos de 7,5 cm, conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A e concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.

Quando se utiliza tiosulfato de sódio para capturar as espécies reativas e parar a sua reação ao longo do tempo, a degradação da solução de trabalho é menos acentuada quando comparada com a solução em que não se utilizou *quencher*.

Comparando os 2 tempos (0 horas e 8 horas) para cada um dos ensaios, verificou-se uma diferença média entre os mesmos tempos de 6% e 19% para a solução que continha *quencher* e para a solução que não continha tiosulfato de sódio, respetivamente.

Na Figura 3.37 estão demonstrados os resultados médios para a percentagem de remoção de diclofenac na presença e na ausência de *quencher*.

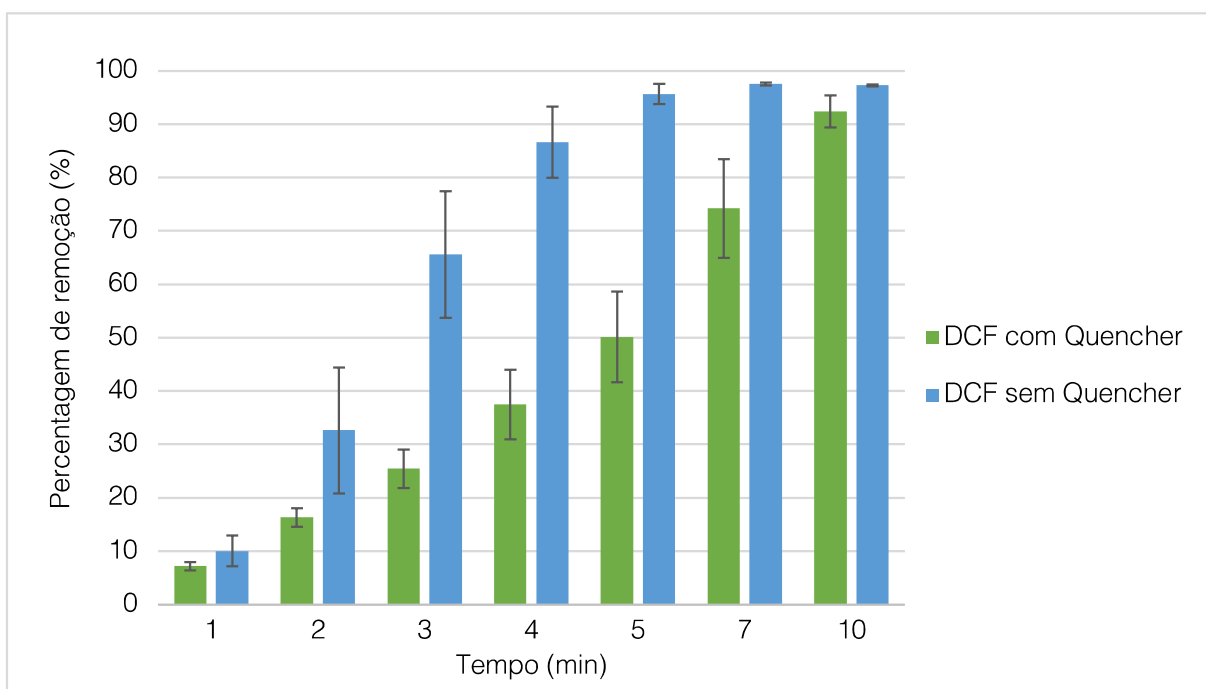


Figura 3.27 - Resultados médios para a percentagem de remoção de diclofenac na presença e na ausência de quencher. Condições de trabalho: distância entre elétrodos de 7,5 cm, conjunto de elétrodos titânio vs aço inoxidável, pH 7, [NaCl] de 0,02 M, intensidade da corrente de 0,1 A e concentração da solução de trabalho de 10 mg/L.

Como se pode observar pela Figura 3.37, a presença de *quencher* torna a solução mais estável, observando-se um aumento uniforme da percentagem da remoção de DCF ao longo do tempo, contrastando com o comportamento da solução que não continha *quencher*, que apresenta valores por excesso da percentagem de remoção de fármaco a partir de 3 minutos de reação.

4. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

4.1. Conclusões

Com o avanço da ciência e da indústria farmacêutica, o Homem tem vindo a consumir cada vez mais fármacos ao longo da vida, fazendo com que a presença destas substâncias no meio ambiente seja cada vez maior.

Esta dissertação contribuiu para o desenvolvimento do trabalho efetuado no âmbito do projeto Oxi-E3D, que estuda as melhores técnicas para a remoção dos fármacos e dos seus metabolitos presentes no meio hídrico, e que posteriormente deverão ser implementadas nas ETARs.

Os fármacos selecionados para este estudo foram a carbamazepina e o diclofenac. Estes fármacos encontram-se nas listas de fármacos mais consumidos em Portugal, segundo o Infarmed, são considerados marcadores ambientais e foram designados como substâncias que devem ser monitorizadas, segundo a Watch List da União Europeia. De acordo com estudos efetuados, a concentração de carbamazepina e de diclofenac tem vindo a aumentar nas ETARs portuguesas, o que faz com que o estudo de processos de remoção destes fármacos seja de grande importância a nível nacional.

Assim, foram testadas duas técnicas eletroquímicas distintas, 2D e 3D. O processo 2D consiste na utilização de dois elétrodos, um ânodo e um cátodo, e o processo 3D inclui também um terceiro eletrodo particulado, que neste caso foram três adsorventes distintos (biochar 1-2 mm, biochar < 75µm e um carvão ativado granulado da Saratech®).

No processo 2D, relativamente às condições de trabalho para a carbamazepina, os melhores resultados foram obtidos para uma distância entre elétrodos de 3,5 cm, uma vez que a esta distância se verifica uma taxa de remoção de carbamazepina mais elevada num intervalo de tempo menor. Contudo, a distância de 7,5 cm permite um melhor controlo da reação do processo eletroquímico. A influência da intensidade da corrente foi estudada e concluiu-se que o valor 0,1 A era a melhor intensidade para a realização dos ensaios, uma vez que permitia uma remoção mais eficiente ao longo do tempo. O pH escolhido como ideal para a execução dos trabalhos foi o pH 7, tendo em consideração os resultados experimentais obtidos e uma vez que corresponde ao pH esperado

numa água residual doméstica. Através dos gráficos de ionização do fármaco é possível observar que este tem carga neutra a este pH. Analisando os resultados obtidos para os diferentes conjuntos de elétrodos utilizados, concluiu-se que o que apresenta uma melhor remoção do fármaco é o titânio vs aço inoxidável, uma vez que se obtém uma percentagem de remoção de cerca de 85% aos 2 min de reação devido à sua seletividade, ou seja, este conjunto de elétrodos apresenta uma maior afinidade com os elétrodos envolvidos na reação química. O melhor adsorvente para a remoção da carbamazepina usando o processo 3D foi o biochar 1-2 mm saturado, uma vez que apresenta uma taxa de remoção de 99,8% ao fim de 5 minutos.

Relativamente ao processo eletroquímico 2D para o diclofenac, as melhores condições de trabalho foram as mesmas que para a carbamazepina no que diz respeito à distância entre elétrodos, ao conjunto de elétrodos e ao pH da solução de trabalho. Apesar de a distância 3,5 cm apresentar uma taxa de remoção superior, a distância de 7,5 cm permite um melhor controlo da reação do processo eletroquímico. O conjunto titânio vs aço inoxidável foi o que apresentou resultados mais satisfatórios, sendo o pH mais favorável para o diclofenac também o pH 7. Quanto ao efeito da concentração de eletrólito (NaCl), é possível observar que para uma maior força iónica verifica-se uma remoção mais rápida e mais eficiente: para concentrações de NaCl de 0,01, 0,02 e 0,10 M se verificaram-se respetivamente eficiências de remoção de 26,7, 97,2 e 97,5%. Contudo a condutividade seria um fator limitante para a descarga das águas residuais tratadas e o consumo de NaCl seria maior, obtendo-se praticamente a mesma remoção que para uma concentração de NaCl de 0,02M. Além disso a condutividade da solução final respeita os limites estabelecidos pela legislação referente ao tratamento de águas residuais (3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Em relação ao efeito da concentração da solução de fármaco, considerou-se que seria adequado para o estudo uma concentração de 10 mg/L, onde se remove cerca de 90% do fármaco ao fim de 5 min.

O adsorvente que melhor removeu o diclofenac nos ensaios 3D foi o biochar (saturado) com granulometria inferior a 75 μm , apresentando uma taxa de remoção de 86,1%. Nos ensaios 3D para o diclofenac, foi utilizada uma solução de tiosulfato de sódio como *quencher* para garantir que as espécies reativas

presentes na solução não degradariam as moléculas antes da sua análise por HPLC.

4.2. Sugestões de trabalhos futuros

Sugere-se a realização de ensaios com amostras de águas residuais domésticas e o estudo do comportamento de outras famílias de fármacos que também possam estar presentes nas águas residuais portuguesas. Seria importante a realização de estudos de regeneração dos adsorventes (biochar ou carvão usado), a aplicação do processo em contínuo e a avaliação do tempo de vida útil dos elétrodos. Este é fator importante na análise do ciclo de vida e dos custos do processo, tal como o consumo de energia.

Referências Bibliográficas

- Alighardashi, A., Aghta, R. S., & Ebrahimzadeh, H. (2018). Improvement of Carbamazepine Degradation by a Three-Dimensional Electrochemical (3-EC) Process.
- APA - Agência Portuguesa do Ambiente. (n.d.). Licenciamento Único Ambiental (LUA). Retrieved January 13, 2021, from <https://apambiente.pt/index.php?ref=17&subref=1262>
- APCER. (2020). ISO 14001 - Sistema de Gestão Ambiental. Retrieved January 10, 2021, from Saúde & Segurança website: <https://www.sgs.pt/pt-pt/sustainability/environment/environmental-audits/environmental-management-systems/iso-14001-2004-environmental-management-systems%0Ahttps://www.sgs.pt/pt-pt/health-safety/quality-health-safety-and-environment/environment/environmen>
- Barreiros, A. M., Santos, M. T., Albuquerque, A., & Monte, H. M. (2016). Tratamento de Águas Residuais - Operações e Processos de Tratamento físico e Químico - ERSAR.
- Bhattacharya, S., Banerjee, P., Das, P., Bhowal, A., Majumder, S. K., & Ghosh, P. (2020). Removal of aqueous carbamazepine using graphene oxide nanoplatelets: process modelling and optimization. Sustainable Environment Research.
- Black, M., Canova, M., Rydin, S., Scalet, B. M., Roudier, S., & Sancho, L. D. (2013). Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Tanning of Hides and Skins.
- CELPA. (2019). Boletim estatístico 2019.
- Cirja, M., Ivashechkin, P., Schäffer, A., & Corvini, P. F. X. (2008). Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). Reviews in

Environmental Science and Bio/Technology, 7(1), 61–78.
<https://doi.org/10.1007/s11157-007-9121-8>

Correia-Sá, L., Soares, C., Freitas, O. M., Moreira, M. M., Nouws, H. P. A., Correia, M., ... Delerue-Matos, C. (2021). A Three-Dimensional Electrochemical Process for the Removal of Carbamazepine. *Applied Sciences*.

Cortes, L. G., Dimitar, M., Sanseverino, I., Cuenca, A. N., Niegowska, M., Rodriguez, E. P., & Lettieri, T. (2020). Selection of substances for the 3rd Watch List under the Water Framework Directive.

Crispim, A. (2014). Slides sobre as MTD-Melhores Técnicas disponíveis.

Eco. (2018). Medicamentos e Meio ambiente: soluções individuais, problemas coletivos. Retrieved from <https://www.oeco.org.br/analises/medicamentos-e-meio-ambiente-solucoes-individuais-problemas-coletivos/>

Feng, Y., Wang, X., Qi, J., Feng, Y., Wang, Z., Wang, B., & Li, X. (2016). Removal of ibuprofen from municipal sewage by three-dimensional particle electrode combined with a biological aerated filter (TDE-BAF). *Desalination and Water Treatment*, 57, 20470–20475.

García, E. A., Agulló-Barceló, M., Bonda, P., Kellera, J., Gernjaka, W., & Radjenovic, J. (2018). Hybrid electrochemical-granular activated carbon system for the treatment of greywater. *Chemical Engineering Journal*, 352, 405–411.

GOMES, M. L.; MARCELINO, M. M.; ESPADA, M. (2008). Sistema de indicadores de desenvolvimento sustentável. *SNUC - Sistema Nacional de Unidades de Conservação*, 38.

Guo, C., Liu, H., Wang, C., Zhao, J., Zhao, W., Lu, N., ... Zhang, Y. (2020). Electrochemical removal of levofloxacin using conductive graphene/polyurethane particle electrodes in a three-dimensional reactor. *Environmental Pollution*.

Harris, G. L. (n.d.). Silicon Carbide Edited by.

Índice. (2020). No Title. Retrieved from <https://www.indice.eu/pt>

Índice. (2021). Diclofenac. Retrieved from <https://www.indice.eu/pt>

Índice. (2020). No Title. Retrieved from <https://www.indice.eu/pt>

Infarmed. (2020). Medicamentos não sujeitos a receita médica (MNSRM). Retrieved from <https://www.infarmed.pt/documents/15786/3701917/janeiro-dezembro/6263e9fa-7a8d-5237-3863-d60d4f952d6b?version=1.0>

Infarmed. (2013). Diclofenac – Recomendações de segurança. Retrieved from <https://www.infarmed.pt/documents/15786/1096079/8880266.PDF/1563a53f-afb8-4c75-98d5-93d188289c2b?version=1.0>

Infarmed. (2019). Aumento do consumo de medicamentos em 2018 com despesa controlada. In Comunicado de Imprensa - Acesso a medicamentos. Retrieved from https://www.infarmed.pt/web/infarmed/infarmed//journal_content/56/15786/2961331

Infarmed. (2018). Estatística do medicamento e produtos de saúde. Retrieved from <https://www.ordemfarmaceuticos.pt/pt/noticias/infarmed-divulga-estatistica-do-medicamento-de-2018/>

Infarmed. (2001). Carbamazepine Tillomed. Retrieved from https://www.infarmed.pt/documents/15786/3591726/Carbamazepina_Anechos/803bbcf0-6115-9ea5-119b-a9a4e7e5a845

Iria, A. R. B. (2018). Efeitos da presença de antibióticos nas origens de água. Contribuição para o estudo da sua remoção através de sistemas de tratamento de águas. Universidade Nova de Lisboa.

- Jara, C. C., Fino, D., Specchia, V., Saracco, G., & Spinelli, P. (2007). Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, 479–487.
- Li, X., Zhang, W., Xie, D., Wang, X., Ye, W., & Liang, W. (2018). Electrochemical treatment of humic acid using particle electrodes ensembled by ordered mesoporous carbon.
- Loos, R., Marinov, D., Sanseverino, I., Napierska, D., & Lettieri, T. (2018). Review of the 1st Watch List under the Water Framework Directivend and recommendations for the 2 Watch List.
- Lva, G., Wua, D., & Fu, R. (2009). Performance of carbon aerogels particle electrodes for the aqueous phase electro-catalytic oxidation of simulated phenol wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 961–966.
- Macedo, A. T. Z. N. (2017). *Processos de Separação por Membranas - Fundamentos e Aplicações na Indústria Alimentar*. Instituto Politécnico de Beja - Escola Superior Agrária.
- Martínez-Huitle, C. A., & Andrade, L. S. (2011). Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. *Quimica Nova*.
- Mohammadi, S., Ghasempour, R., Shirmohammadi, R., Pakan, M., & Alighardashi, A. (2021). Optimization of a three-dimensional electrochemical process with granular activated carbon for diclofenac removal using response surface methodology. *Environmental Progress & Sustainable Energy*.
- Moore, F. (2001). *Processamento de refratários de carbetto de silício com sialon* (Vol. 51).
- Muranaka, C. T. (2010). Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

- Nunes, B. (2016). A presença de fármacos no ambiente. Universidade Fernando Pessoa.
- Organização das Nações Unidas. (n.d.). Objetivos de desenvolvimentos sustentáveis.
- Orináková, R., Wiemhöfer, H.-D., Paulsdorf, J., Bariková, V., Bednáriková, A., & Smith, R. M. (2005). Impedance study of Ni–Co electro-deposition on Fe powder particles in fluidised bed systems. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 458– 464.
- Paíga, P., Correia, M., Silva, M. J. F. A., Vieira, M. C. J., Jorge, S., Freire, J. G. S. C., & Delerue-Matos, C. (2019). Assessment of 83 pharmaceuticals in WWTP influent and effluent samples by UHPLC-MS/MS: Hourly variation. *Science of the Total Environment*.
- Palma-Goyes, R. E., Rivera, F. F., & Vazquez-Arenas, J. (2019). Heterogeneous Model to Distinguish the Activity of Electrogenerated Chlorine Species from Soluble Chlorine in an Electrochemical Reactor. *I&EC Research*.
- Paredes, C. M. de. (2017). Normas de qualidade de rejeição de águas residuais do tipo industrial na rede publica de águas residuais.
- Pentair. (2018). Seperação por Membranas. Retrieved from <https://xflow.pentair.com/pt-pt/spectrum/membrane-technology-in-general/membrane-separation>
- Pinkernell, U., Nowack, B., Gallard, H., & Von Gunten, U. (2000). Methods for the photometric determination of reactive bromine and chlorine species with ABTS. *Water Research*, 34(18), 4343–4350. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00216-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00216-5)
- Portal do Estado do Ambiente. (2019). Economia e Ambiente: Avaliação de Impacte Ambiental. Retrieved from <https://rea.apambiente.pt/content/avaliação-de-impacte-ambiental>

- Pourzamani, H., Mengelizadeh, N., Hajizadeh, Y., & Mohammadi, H. (2018). Electrochemical degradation of diclofenac using three-dimensional electrode reactor with multi-walled carbon nanotubes. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 24746–24763.
- Quadra, G. R., Costa, R. dos S., Fernandez, H. de O. S., & Santos, M. A. dos. (2018). Medicamentos e Meio ambiente: soluções individuais, problemas coletivos.
- Ragnini, C. A. R., Iglia, R. A. di, Bizzo, W., & Bertazzoli, R. (2000). Recycled niobium felt as an efficient three-dimensional electrode for electrolytic metal ion removal. *Water Research*, 34, 3269–3276.
- Ribeiro, L. (2020). Há cada vez mais medicamentos nas águas e os antibióticos são os mais preocupantes.
- Roque, A. L. R. R. (2009). Remoção de compostos farmacêuticos persistentes das águas - Efeitos no ambiente e na saúde humana. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Rosales, E., Diaza, S., Pazosa, M., & Sanromána, M. A. (2019). Comprehensive strategy for the degradation of anti-inflammatory drug T diclofenac by different advanced oxidation processes. *Science Direct*.
- Santos, T. da R. (2015). Minimização do impacto ambiental do processo de curtume de pele de bovino.
- Saratech®. (2018). SARATECH®.
- Seixas, V. (2011). Análise da pegada hídrica de um conjunto de produtos agrícolas (Vol. 5). Faculdade de ciências e tecnologia - Univesidade Nova de Lisboa, Lisboa.

- Shen, B., Wen, X., & Huang, X. (2017). Enhanced removal performance of estriol by a three-dimensional electrode reactor. *Chemical Engineering Journal*, 327, 597–607.
- Sousa, I. E. S. (2015). Métodos de eliminação de fármacos e seus metabolitos ao nível das Estações de Tratamento de Águas Residuais. Universidade Fernando Pessoa.
- Sun, Y., Li, P., Zheng, H., Zhao, C., Xiao, X., Xu, Y., ... Ren, M. (2017). Electrochemical treatment of chloramphenicol using Ti-Sn/c-Al₂O₃ particle electrodes with a three-dimensional reactor. *Chemical Engineering Journal*, 308, 1233–1242.
- Torres-Palma, R. A., Serna-Galvis, E. A., Palma-Goyes, R. E., & Ramírez, J. E. (2021). Electrochemical Degradation of Naproxen (NPX) and Diclofenac (DFC) through Active Chlorine Species (Cl₂-active): Considerations on Structural Aspects and Degradation in Urine.
- Uğurlu, M., Vaizoğullar, A. I., Yilmaz, I., Günbeldek, M., & Chaudhary, A. J. (2018). Electro catalytic Oxidation of Reactive Orange 122 in Wastewater by Using Three- Dimensional Electrochemical Reactor (3DER).
- Vasudevan, S., Lakshmi, J., & Sozhan, G. (2013). Electrochemically assisted coagulation for the removal of boron from water using zinc anode. *Desalination*, 310, 122–129.
- Viana, R. R. (2019). Valorização de lamas de ETA com carvão ativado na operação de decantação primária assistida em ETAR. Universidade Nova de Lisboa.
- Wang, Q., Chen, K., Li, J., Xu, J., & Liu, S. (2011). Simultaneous determination of chlorine dioxide and hypochlorous acid in bleaching system. *Bioresources.Com*.
- Wang, Y., Xu, Y., & Zhang, C. (2020). Generation and application of reactive chlorine species by electrochemical process combined with UV irradiation: Synergistic

mechanism for enhanced degradation performance. *Environment, Science of the Total*, 712.

Wang, Z., Song, B., Li, J., & Teng, X. (2020). Degradation of norfloxacin wastewater using kaolin/steel slag particle electrodes: Performance, mechanism, and pathway. *Chemosphere*.

Wei, L., Guoa, S., Yana, G., Chena, C., & Jiangb, X. (2010). Electrochemical pretreatment of heavy oil refinery wastewater using a three-dimensional electrode reactor. *Electrochimica Acta*, 55, 8615–8620.

Wu, X., Yang, X., Wu, D., & Fu, R. (2008). Feasibility study of using carbon aerogel as particle electrodes for decoloration of RBRX dye solution in a three-dimensional electrode reactor. *Chemical Engineering Journal*, 138, 47–54.

Xiao, M., & Zhang, Y. (2016). Electro-catalytic oxidation of phenacetin with a three-dimensional reactor: Degradation pathway and removal mechanism. *Chemosphere*, 152, 17–22.

Yan, L., Ma, H., Wang, B., Wang, Y., & Chen, Y. (2011). Electrochemical treatment of petroleum refinery wastewater with three-dimensional multi-phase electrode. *Desalination*, (276), 397–402.

Yang, L., Lianga, L., Wangb, L., Zhub, J., Gaob, S., & Xiab, X. (2019). Accelerated photocatalytic oxidation of carbamazepine by a novel 3D T hierarchical protonated g-C₃N₄/BiOBr heterojunction: Performance and mechanism. *Applied Surface Science*, 473, 527–539.

Yanhe, H., Xie, Q., Xiuli, R., & Weidong, Z. (2008). Integrated electrochemically enhanced adsorption with electrochemical regeneration for removal of acid orange 7 using activated carbon fibers. *Separation and Purification Technology*, 59, 43–49.

- Zhang, C., Jiang, O., Li, Y., Hu, Z., Zhou, L., & Zhou, M. (2013). Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. *Chemical Engineering Journal*, 228, 455–467.
- Zhang, T. Y., Lin, Y.-L., Xu, B., Hu, C.-Y., Wang, Z., Tian, F.-X., & Gao, N.-Y. (2015). Identification and quantification of ineffective chlorine by NaAsO₂ selective quenching method during drinking water disinfection. *Chemical Engineering Journal*, 277, 295–302.
- Zhang, Y., Geißen, S.-U., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. Institute of Environmental Technology, Technical University of Berlin.
- Zhao, H.-Z., Sun, Y., Xu, L.-N., & Ni, J.-R. (2010). Removal of Acid Orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: Removal mechanisms and dye degradation pathway. *Chemosphere*, 78, 46–51.
- Zheng, T., Wang, Q., Shi, Z., Fang, Y., Shi, S., Wang, J., & Wu, C. (2016). Advanced treatment of wet-spun acrylic fiber manufacturing wastewater using three-dimensional electrochemical oxidation. *Journal of Environmental Sciences*, 50, 21–31.
- Zhu, X., Ni, J., Li, X. X. H., & Jiang, Y. (2011). Synergies between electrochemical oxidation and activated carbon adsorption in three-dimensional boron-doped diamond anode system. *Electrochimica Acta*, 56, 1270–1274.

Anexos

Anexo A. Carbamazepina

A.1 Curva de calibração

Tabela A.1 - Valores das concentrações dos padrões e respetivas áreas.

Concentração dos padrões (mg/L)	Área CBZ
0,0125	578,5
0,025	1179,5
0,05	2945,5
0,1	6350,5
0,25	14745,5
0,5	29402
1	60861
2	121265,5
5	298104
10	597773,5
20	1177886

A.2 Processo eletroquímico 2D

Tabela A.2 - Valores da percentagem de remoção da carbamazepina para os ensaios 2D, utilizando os elétrodos titânio vs aço inoxidável.

2D	1	2	3	4
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)
1	10,70±5,76	14,17±0,77	37,97±0,14	28,27±0,08
2	27,17±0,97	27,67±0,57	41,58±0,16	42,14±0,03
3	42,29±2,45	42,38±0,46	50,81±0,06	50,27±0,01
4	64,57±1,04	61,59±0,26	58,22±0,01	54,69±0,07
5	88,37±0,33	89,70±0,16	65,11±0,14	58,65±0,09
2D	5			
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)			
1	9,33±0,07			
2	17,59±0,21			
3	24,93±0,16			
4	31,66±0,18			
5	36,17±0,30			
10	54,15±0,13			

A.3 Influência da distância dos elétrodos

Tabela A.3 - Valores da percentagem de remoção de carbamazepina e respetivos desvios padrão para as diferentes distâncias entre os elétrodos utilizados (BDD e aço inoxidável).

BDD vs Aço inoxidável		
Tempo (min)	I=0,1A ; d=3,5cm	I=0,1A ; d=7,5cm
	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)
5	76,13±5,78	60,71±1,38
10	96,44±0,67	80,19±3,59
15	99,09±0,07	87,67±3,66
30	100,0±0,3	96,23±3,15
45	100,0±0,1	98,97±1,59
60	100,0±0,1	100,0±0,3

Tabela A.4 - Valores da percentagem de remoção de carbamazepina e respetivos desvios padrão para as diferentes distâncias entre os elétrodos utilizados (titânio e aço inoxidável).

Titânio vs Aço inoxidável		
Tempo (min)	I=0,1A ; d=3,5cm	I=0,1A ; d=7,5cm
	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)
1	26,98±6,54	30,89±5,23
2	86,41±8,81	76,28±8,67
3	99,97±0,04	99,84±0,08
4	100,0±0,1	100,0±0,1
5	100,0±0,1	100,0±0,1
10	100,0±0,1	100,0±0,1

A.4 Influência da intensidade da corrente

Tabela A.5 - Valores da percentagem de remoção da carbamazepina para uma intensidade de corrente 0,1A com diferentes distâncias (3,5 e 7,5cm).

Tempo (min)	I=0,1A ; d=3,5cm	I=0,1A ; d=7,5cm
	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)
5	76,13±5,78	60,71±1,38
10	96,44±0,67	80,19±3,59
15	99,09±0,07	87,67±3,66
30	100,0±0,3	96,23±3,15
45	100,0±0,1	98,97±1,59
60	100,0±0,1	100,0±0,3

Tabela A.6 - Valores da percentagem de remoção da carbamazepina para uma intensidade de corrente 0,2A com diferentes distâncias (3,5 e 7,5cm).

Tempo (min)	I=0,2A ; d=3,5cm	I=0,2A ; d=7,5cm
	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)
0,5	62,18±15,84	99,98±0,01
1	86,00±9,91	100,0±0,1
1,5	95,64±2,63	100,0±0,1
2	99,12±0,81	100,0±0,1
3	100,0±0,4	100,0±0,1
4	100,0±0,4	100,0±0,1
5	100,0±0,4	100,0±0,1

Tabela A.7 - Valores da percentagem de remoção da carbamazepina para uma intensidade de corrente 0,4A com diferentes distâncias (3,5 e 7,5cm).

Tempo (min)	I=0,4A ; d=3,5cm	I=0,4A ;d=7,5cm
	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)
0,5	92,63±3,16	73,23±6,27
1	98,88±0,49	99,53±0,73
1,5	99,80±0,14	100,0±0,1
2	100,0±0,1	100,0±0,1
3	100,0±0,1	100,0±0,1
4	100,0±0,2	100,0±0,1
5	100,0±0,1	100,0±0,1

A.5 Influência do pH

Tabela A.8 - Valores da percentagem de remoção da carbamazepina para diferentes valores de pH.

Tempo (min)	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9
	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)
1	75,00±0,01	4,886±2,645	10,40±5,50	15,00±0,50
2	98,00±0,02	15,04±2,07	27,42±0,71	27,00±1,30
3	98,99±0,02	37,68±4,41	43,58±1,55	44,56±0,22
4	99,32±0,07	65,42±2,48	64,83±0,72	66,75±0,17
5	99,75±0,02	84,88±3,27	89,03±0,80	86,71±0,32
10	100,0±0,1	100,0±0,1	99,00±0,50	99,25±0,01

A.6 Influência do material dos elétrodos

Tabela A.9 - Valores da percentagem de remoção da carbamazepina para combinações de elétrodos distintas (BDD vs aço inoxidável; titânio vs aço inoxidável; BDD vs *carbon felt*; titânio vs *carbon felt*).

Tempo (min)	BDD vs Aço inoxidável	Titânio vs Aço inoxidável	BDD vs Carbon Felt	Titânio vs Carbon Felt
	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)
1	26,64±0,32	26,98±6,54	3,015±0,13	34,88±0,03
2	55,82±0,15	86,41±8,81	79,22±0,01	65,86±0,01
3	69,11±0,01	99,97±0,04	99,96±0,01	98,66±0,03
4	80,67±0,02	100,0±0,10	100,0±0,10	99,74±0,01
5	98,18±0,01	100,0±0,10	100,0±0,10	100,0±0,10

A.7 Processo eletroquímico 3D

Tabela A.10 - Valores da percentagem de remoção da carbamazepina utilizando biochar <75 µm.

B <75 µm	1A	1B	2	3
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)
1	31,43±0,10	31,89±0,14	17,78±	20,03±0,07
2	49,72±0,69	51,73±0,70	27,19±	34,46±0,08
3	86,98±0,30	76,50±2,50	34,60±	42,74±0,01
4	97,47±0,21	94,78±0,13	41,66±	49,44±0,07
5	98,96±0,09	95,08±0,05	47,94±	56,64±0,04
B <75 µm	4	5	6	
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	
1	22,86±0,01	26,20±0,34	14,59±0,86	
2	30,92±0,04	34,71±0,23	21,61±0,59	
3	46,26±0,08	29,96±0,48	27,35±0,78	
4	69,83±11,25	35,76±0,18	31,27±0,75	
5	70,71±4,86	45,19±0,24	33,63±0,11	

Tabela A.11 - Valores da percentagem de remoção da carbamazepina utilizando biochar 1-2mm.

B 1-2 mm	1A	1B	2A	2B
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)
1	26,05±0,15	34,77±0,18	16,99±0,21	23,31±0,07
2	56,07±0,12	89,13±0,06	30,80±0,92	33,22±0,08
3	80,16±0,65	98,88±0,02	40,72±0,15	42,55±0,26
4	97,13±0,02	99,09±0,04	47,02±0,19	50,50±0,06
5	99,16±0,03	99,83±0,03	53,53±0,19	55,92±0,09
B 1-2 mm	3	4	5	6
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)
1	23,04±0,01	15,76±0,03	14,10±0,01	20,40±0,56
2	34,44±0,01	34,06±0,14	23,02±0,07	27,70±0,76
3	44,37±0,03	44,30±0,07	28,42±0,49	30,53±0,77
4	52,39±0,03	54,06±0,05	35,08±0,02	35,85±0,46
5	56,49±0,13	61,01±0,15	37,88±0,05	40,07±0,64
10				59,26±0,73

Tabela A.12 - Valores da percentagem de remoção da carbamazepina utilizando Saratech®.

SA	50 mg			
	1A	1B	2A	2B
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)
1	14,09±0,08	13,70±0,13	41,60±0,34	12,98±0,09
2	22,59±0,05	27,92±0,20	61,10±0,39	27,65±0,09
3	30,58±0,07	39,83±0,04	86,75±3,03	37,00±0,09
4	31,32±0,14	52,18±0,15	98,13±0,23	45,34±0,09
5	32,19±0,03	61,98±0,10	99,51±0,03	50,08±0,15
SA	50 mg			
	2C	3	4	5
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)
1	17,65±0,01	23,09±0,04	29,56±0,01	20,43±0,20
2	32,21±0,27	38,67±0,26	38,84±0,15	28,94±0,11
3	43,16±0,18	49,10±0,06	47,92±0,07	35,49±0,04
4	51,18±0,20	57,34±0,12	60,25±0,28	43,16±0,01
5	57,55±0,16	62,10±0,09	62,46±0,09	46,21±0,24
SA	50 mg			
	6			
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)			
1	16,30±0,45			
2	22,44±0,42			
3	32,06±0,43			
4	35,73±0,29			
5	42,16±0,35			
10	58,63±0,15			

Anexo B. Diclofenac

B.1 Calibração

Tabela B.1 - Valores das concentrações dos padrões e respetivas áreas.

Concentração dos padrões (mg/L)	Área CIP
0,0125	1995,00
0,025	2480,00
0,05	3234,50
0,1	5476,50
0,25	11267,00
0,5	21866,00
1	44489,50
2	94540,50
5	233436,50
10	465951,50
20	931771,00

B.2 Processo eletroquímico 2D

Tabela B.2 - Valores da percentagem de remoção de diclofenac para ensaios 2D.

2D	
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)
1	5,900±0,55
2	11,33±0,82
3	17,99±0,80
4	24,22±1,28
5	32,48±2,24
7	46,78±3,00
10	58,55±1,71

B.3 Influência da distância dos elétrodos

Tabela B.3 - Valores da percentagem de remoção de diclofenac e respetivos desvios padrão para as diferentes distâncias entre os elétrodos utilizados (titânio e aço inoxidável).

Titânio vs Aço inoxidável			
d=3,5cm			
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)
1	68,20±0,01	49,02±0,01	94,37±0,01
2	94,47±0,01	71,10±0,01	95,17±0,01
3	95,20±0,01	94,67±0,01	95,75±0,01
4	95,17±0,05	96,33±0,01	91,96±0,01
5	94,78±0,01	95,26±0,06	94,13±0,01
10	93,11±0,06	92,63±0,01	93,19±0,02
d=7,5cm			
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)
1	4,468±0,01	65,45±0,01	25,76±0,01
2	17,80±0,01	96,50±0,01	50,80±0,01
3	35,14±0,05	95,52±0,17	52,79±0,01
4	45,24±0,01	93,42±0,10	62,77±0,01
5	54,18±0,01	92,56±0,33	76,39±0,02
10	89,38±0,01	92,62±0,10	93,35±0,02

B.4 Influência do pH

Tabela B.4 - Valores da percentagem de remoção do diclofenac para diferentes valores de pH.

Tempo (min)	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9
	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)
1	65,51±24,19	30,82±6,48	21,94±4,11	6,396±4,87
2	100,0±0,01	46,86±1,77	35,43±5,45	20,54±3,12
3	100,0±0,01	72,97±24,97	46,60±5,43	38,36±8,65
4	100,0±0,01	77,28±19,24	56,94±5,32	63,57±25,75
5	100,0±0,01	97,29±3,22	70,85±14,38	70,50±19,58
7	100,0±0,01	100,0±0,01	94,69±0,66	95,69±5,07
10	100,0±0,01	100,0±0,01	94,67±1,34	100,0±0,01

B.5 Influência da força iónica

Tabela B.5 - Valores da percentagem de remoção do diclofenac para diferentes valores da força iónica.

Tempo (min)	0,10 M	0,05 M	0,02 M	0,01 M
	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)
1	22,11±7,95	12,93±2,73	7,511±1,65	3,096±0,47
2	54,63±24,05	35,60±16,58	14,51±3,25	4,825±1,01
3	91,42±6,26	53,37±23,74	25,76±8,20	8,469±1,15
4	96,26±0,67	72,66±24,15	40,27±18,08	11,78±1,54
5	97,52±2,98	88,57±10,08	59,91±31,01	14,91±1,66
7	100,0±0,01	100,0±0,01	77,71±23,77	19,81±2,28
10	100,0±0,01	100,0±0,01	97,18±3,33	26,66±3,19

B.6 Influência da concentração

Tabela B.6 - Valores da percentagem de remoção do diclofenac para diferentes valores de concentração.

Tempo (min)	2,5 mg/L	5 mg/L	10 mg/L	20 mg/L
	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)	Percentagem de remoção (%)
1	37,46±6,46	26,68±12,45	10,99±3,67	3,667±0,85
2	91,23±4,77	68,03±35,68	34,81±7,14	8,995±1,79
3	94,50±0,40	82,61±17,76	52,59±18,92	14,83±5,38
4	100,0±0,01	96,34±3,12	87,71±8,48	21,57±9,47
5	100,0±0,01	96,99±1,20	92,23±4,95	28,74±14,56

B.7 Processo eletroquímico 3D

Tabela B.7 - Valores da percentagem de remoção de diclofenac para uma massa de 30 mg de Saratech®.

30 mg	
Saratech®	
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)
1	2,815±0,69
2	10,32±1,66
3	17,57±3,64
4	26,31±4,67
5	35,18±2,51
7	52,49±8,55
10	81,65±2,20

Tabela B.8 - Valores da percentagem de remoção de diclofenac para diferentes massas (30, 300 e 600 mg) do Biochar <75 µm.

30 mg		300 mg		600 mg	
Biochar <75 µm		Biochar <75 µm		Biochar <75 µm	
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)	Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)	Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)
1	0,000±0,03	1	5,806±0,01	1	12,28±3,09
2	8,513±0,01	2	11,64±0,03	2	21,93±0,88
3	16,18±0,01	3	17,26±0,02	3	26,71±0,61
4	26,20±0,01	4	23,37±0,02	4	30,80±1,15
5	37,18±0,02	5	29,75±0,01	5	34,87±1,24
7	56,30±0,03	7	41,46±0,01	7	42,79±2,95
10	78,25±0,01	10	59,51±0,05	10	55,42±5,37

Tabela B.9 - Valores da percentagem de remoção de diclofenac para diferentes massas (30, 300 e 600 mg) do Biochar 1-2 mm.

30 mg		300 mg		600 mg	
Biochar 1-2 mm		Biochar 1-2 mm		Biochar 1-2 mm	
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)	Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)	Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)
1	4,264±0,01	1	0,6257±0,01	1	5,189±0,51
2	10,05±0,01	2	10,27±0,23	2	10,69±1,41
3	15,50±0,01	3	15,07±0,07	3	15,86±0,75
4	21,20±0,02	4	23,98±0,05	4	20,59±1,52
5	30,24±0,02	5	37,84±0,06	5	25,51±2,54
7	50,44±0,02	7	51,21±0,01	7	43,51±4,26
10	78,51±0,02	10	75,78±0,03	10	66,37±7,11

Tabela B.10 - Valores da percentagem de remoção de diclofenac utilizando uma massa de 30 mg de Saratech® seco e saturado.

30 mg		30 mg	
Saratech® - seco		Saratech® - saturado	
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)	Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)
1	2,815±0,69	1	8,208±0,57
2	10,31±1,66	2	15,99±0,84
3	17,57±3,64	3	23,78±0,72
4	26,31±4,67	4	32,36±1,34
5	35,18±2,51	5	41,43±1,61
7	52,49±8,55	7	59,26±1,65
10	81,65±2,20	10	79,90±1,55

Tabela B.11 - Valores da percentagem de remoção de diclofenac utilizando uma massa de 30 mg de Biochar < 75 μ m seco e saturado.

30 mg		30 mg	
Biochar < 75 μ m - seco		Biochar < 75 μ m - saturado	
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)	Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)
1	0,4210 \pm 0,23	1	6,723 \pm 0,65
2	8,956 \pm 1,45	2	16,84 \pm 3,38
3	16,35 \pm 2,02	3	26,61 \pm 4,72
4	26,35 \pm 0,59	4	36,72 \pm 6,85
5	37,31 \pm 0,39	5	47,70 \pm 8,58
7	56,39 \pm 1,35	7	68,79 \pm 13,14
10	78,30 \pm 0,71	10	86,11 \pm 9,25

Tabela B.12 - Valores da percentagem de remoção de diclofenac utilizando uma massa de 30 mg de Biochar 1-2 mm seco e saturado.

30 mg		30 mg	
Biochar 1-2 mm - seco		Biochar 1-2 mm - saturado	
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)	Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)
1	4,264 \pm 0,17	1	7,133 \pm 0,65
2	10,09 \pm 0,38	2	15,47 \pm 1,21
3	15,50 \pm 1,48	3	23,82 \pm 2,80
4	21,20 \pm 2,67	4	34,28 \pm 2,41
5	30,24 \pm 4,75	5	43,26 \pm 2,81
7	50,44 \pm 6,93	7	62,48 \pm 3,05
10	78,51 \pm 9,84	10	82,87 \pm 2,26

Anexo C. Ensaios de *quenching*

C.1 Ensaios para a presença de espécies reativas

Tabela C.1 - Condições experimentais para cada método utilizado nos ensaios das espécies reativas.

Método	Espécies	Reagentes	Volume de reagentes	Comprimento de onda (nm)
A	ClO ₂	ABTS	200 µL	405 / 728 (após 10 min)
		Amostra	4 mL	
B	Cl total	Tampão fosfato	600 µL	405 / 728 (após 10 min)
		KI	30 µL	
		Amostra	4 mL	
		ABTS	200 µL	
C	NH ₂ Cl	NaNO ₂	10 µL	405 / 728 (após 10 min)
		Amostra	4 mL	
		ABTS	200 µL	
		Tampão fosfato	600 µL	
		KI	30 µL	
D	ClO ₂	Glicina	40 µL	405 / 728 (após 2 min)
		Hg ^{II} Cl ₂	40 µL	
		Tampão fosfato	600 µL	
		Amostra	4 mL	
E	Espécies ativas de cloro	Amostra	600 µL	350 (após 5 min)
		KI	1350 µL	
		(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	50 µL	

Tabela C.2 - Soluções preparadas para os ensaios das espécies reativas.

Composto	Massa (mg)	Massa molar (g/mol)	Volume (mL)	Concentração (M)
KI	831,37	166,00	50,00	0,1
KI	-		20,00	0,001
NaNo ₂	138,76	69,00	20,00	0,1
Glicina	1007,28	75,07	20,00	0,7
HgCl ₂	61,30	271,50	20,00	0,01
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	124,57	1235,86	10,00	0,01
Tampão fosfato	NaH ₂ PO ₄	6010,99	100,0	0,5
	NaOH	151,53		
ABTS	10,18	514,62	10,00	1

C.2 Testes de quenchers

Tabela C.3 - Resultados obtidos para os valores da concentração da solução de diclofenac (sem reagir) utilizando as soluções de quenching (ácido ascórbico, sulfito de sódio e tiosulfato de sódio).

DCF sem reagir				
Tempo (horas)	Concentração (mg/L)			
	DCF	DCF + AA	DCF + SS	DCF + TS
0	8,276	8,180	8,178	8,163
2	8,253	8,130	8,137	8,138
4	8,279	8,155	8,203	8,170
6	8,305	8,135	8,218	8,178
8	8,272	8,178	8,160	8,126
12	8,319	8,172	8,189	8,170
16	8,268	8,186	8,177	8,228
24	8,240	8,080	8,128	8,149

Tabela C.4 - Resultados obtidos para os valores da concentração da solução de diclofenac (após 5 minutos de processo eletroquímico) utilizando as soluções de quenching (ácido ascórbico, sulfito de sódio e tiosulfato de sódio).

DCF após 5 minutos de processo eletroquímico				
Tempo (horas)	Concentração (mg/L)			
	DCF	DCF + AA	DCF + SS	DCF + TS
0	5,183	5,598	5,572	5,557
2	5,165	5,569	5,523	5,572
4	5,156	5,598	5,554	5,553
6	5,129	5,572	5,551	5,561
8	5,117	5,576	5,561	5,541
12	5,122	5,57	5,553	5,553
16	5,108	5,543	5,527	5,529
24	5,102	5,553	5,532	5,507

Tabela C.5 - Resultados obtidos para a percentagem de remoção de diclofenac na presença de *quencher* (tiosulfato de sódio).

DCF + TS			
0 horas		8 horas	
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)	Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)
1	6,955±0,23	1	8,132±0,10
2	17,57±0,03	2	17,31±0,16
3	26,10±0,10	3	29,07±0,21
4	42,30±0,26	4	41,03±0,03
5	56,80±0,13	5	54,35±0,10
7	83,70±0,26	7	75,79±0,01
10	94,60±0,04	10	94,09±0,09

Tabela C.6 - Resultados obtidos para a percentagem de remoção de diclofenac sem *quencher*.

DCF			
0 horas		4 horas	
Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)	Tempo (min)	Percentagem de remoção (%)
1	7,576±0,35	1	12,53±0,20
2	22,43±0,09	2	42,87±0,02
3	55,32±0,13	3	75,86±0,02
4	80,85±0,24	4	92,42±0,13
5	93,99±0,51	5	97,28±0,07
7	97,73±0,18	7	97,32±0,09
10	97,47±0,08	10	97,14±0,08

