

ODSTRÁNENIE REZIDUÍ FARMACEUTICKÝCH VÝROBKOV Z ODPADOVÝCH VÔD PRERUŠOVANOU ELEKTROKOAGULÁCIOU

Alexandra SKOKANOVÁ

REMOVAL OF PHARMACEUTICALS FROM WASTEWATER BY INTERMITTENT ELECTROCOAGULATION



ABSTRAKT

Neustále uvoľňovanie vznikajúcich kontaminantov (EK) vo vodnom prostredí, podnietilo výskum preskúmať potenciálne riešenia tohto rastúceho globálneho problému. Jednou z alternatív je použitie elektrochemických procesov, pretože predstavujú jednoduchú a vysoko efektívnu technológiu. Účinnosť odstraňovania jednotlivých aj kombinovaných liečiv bola stanovená za rôznych experimentálnych podmienok: hydraulický retenčný čas (HRT) (6; 19 a 38 h), počiatočná koncentrácia (0,01; 4 a 10 mg.l⁻¹) a prerušovaná aplikácia (5 min zapnutá a 20 minút vypnutá) prúdovej hustoty (0,5; 1,15 a 1,8 mA/cm²). Výsledky preukázali, že tieto parametre majú významné účinky na degradáciu liekov. Maximálne odstránenie (DCF - diklofenak = 90%, CBZ - karbamazepín = 70% a AMX - amoxicilín = 77%) pri prúdovej hustote 0,5 mA/cm² pri počiatočnej koncentrácii 10 mg.l⁻¹ a HRT 38 h [70].

Kľúčové slová: Diklofenak, Karbamazepín, Amoxicilín, vznikajúce znečisťujúce látky, elektrochemické procesy, prúdová hustota, elektrické pole

ABSTRACT

The continuous release of emerging contaminants (ECs) in the aquatic environment, as a result of the inadequate removal by conventional treatment methods, has prompted research to explore viable solutions to this rising global problem. One promising alternative is the use of electrochemical processes since they represent a simple and highly efficient technology with less footprint. In this paper, the feasibility of treating ECs using an intermittent electrocoagulation process, a known electrochemical technology, has been investigated. Diclofenac (DCF), Carbamazepine (CBZ) and Amoxicillin (AMX) were chosen as being representative of highly consumed drugs that are frequently detected in our water resources and were added in synthetic municipal wastewater. The removal efficiencies of both individual and combined pharmaceuticals were determined under different experimental conditions: hydraulic retention time (HRT) (6; 19 and 38 h), initial concentration (0.01; 4 and 10 mg.l⁻¹) and intermittent application (5 min ON/20 min OFF) of current density (0.5; 1.15 and 1.8 mA/cm²). Results have shown that these parameters have significant effects on pharmaceutical degradation. Maximum removals (DCF = 90 %, CBZ = 70 % and AMX = 77 %) were obtained at a current density of 0.5 mA/cm², an initial concentration of 10 mg.l⁻¹ HRT of 38 h [70].

Keywords: Diclofenac, Carbamazepine, Amoxicillin, emerging contaminants, electrochemical processes, current density, electric field

Úvod

Prítomnosť EK, ako napríklad liečiv, v našich vodných zdrojoch vyvoláva veľké obavy medzi vedcami na celom svete kvôli ich pretrvávaniu v prírode a ekotoxikologickým účinkom na suchozemské prostredie a vodné organizmy. Z týchto liekov sú Diklofenak (DCF), Karbamazepín (CBZ) a Amoxicilín (AMX) tri najčastejšie sa vyskytujúce vo vodnom prostredí [1,2].

Diklofenak je nesteroidný protizápalový liek, ktorý sa zvyčajne podáva pri degeneratívnych kĺbových a ostatných príčinách ochorenia, ako je reumatoidná artritída, osteoartritída, nonartikulárny reumatizmus a športové úrazy [3].

Používa sa tiež na zníženie menštruačnej bolesti a aj vo veterinárnej medicíne. Karbamazepín je antiepileptický liek používaný na kontrolu záchvatov a na liečbu neuralgie trojklaného nervu a niektorých psychiatrických ochorení (napr. pri bipolárnej poruche) [4]. Amoxicilínna druhej strane, je širokospektrálne antibiotikum, ktoré sa používa na liečbu bakteriálnych infekcií spôsobených mikroorganizmami [5]. Vzhľadom na ich nízku biologickú odbúrateľnosť sú v bežných čistiarňach odpadových vôd neúplne odstránené, čo predstavuje vysoké riziko kontaminácie v prijímacích vodných útvaroch [6-8]. Maximálna koncentrácia 1,2 g.l⁻¹ diklofenaku detekoval Ternes [9] v nemeckých riekach, ktoré obsahovali odpadové vody a bolo nameraných 290 ng.l⁻¹ v podzemnej vode v Barcelone, Španielsko [10]. Karbamazepín má najvyššiu koncentráciu (6,3 g.l⁻¹) zistenú medzi 32 látkami citlivými na liečivá v nemeckom odpade z čističky odpadových vôd [9].

V ďalšej štúdii [6] má druhú najvyššiu priemernú hmotnostnú záťaž (364 mg/ 1000 obyvateľov) zo 73 skúmaných liečiv v sekundárnom výtoku komunálnych čistiarň odpadových vôd (ČOV), Diklofenak sa umiestnil na ôsmom mieste, zatiaľ čo Amoxicilín bol na 26. mieste. Amoxicilín má priemerné hodnoty 0,24 a 0,01 μg.l⁻¹ v privádzaných a čistených odpadových vodách, ako je opísané vo Verlicchi et al. [6]. Amoxicilín, bol nájdený v povrchových vodách Victoria Harbour v Hongkongu s maximálnou koncentráciou 76 ng.l⁻¹ [11].

Pri relatívne nízkych koncentráciách sa ukázalo, že tieto tri zlúčeniny spôsobujú cytologické reakcie a škody na suchozemských a vodných ekosystémoch. Triebskorn a kol. [12] uviedli, že koncentrácia 1 μg.l⁻¹ Diklofenak mení ultraštruktúru pečene, pečeneový glykogén a obličkové bielkoviny Pstruha dúhového (*Oncorhynchus mykiss*). Pri nižšej koncentrácii (10 ng.l⁻¹) môže Diklofenak narušiť osmoregulačnú schopnosť u krabov obyčajných (*Carcinus maenas*) [13]. Almeida a kol. [14] preukázali, že za prahom koncentrácie 3 g.l⁻¹ Karbamazepín spôsobuje poškodenie antioxidantov enzýmov venušky filipínskej (*Ruditapes philippinarum*). Amoxicilín je pre riasy toxický (*Cyanophyta synechococcus leopoldensis*) od 50 ng.l⁻¹ do 50 mg.l⁻¹ [16]. Je preto potrebné odstrániť tieto nové znečisťujúce látky z odpadových vôd pred vypustením do prijímajúcich vôd. V posledných desaťročiach bolo vyvinutých niekoľko technológií na spracovanie farmaceutických zlúčenín z odpadových vôd [18,19] a medzi tieto metódy patrí elektrokoagulácia, ktorá v súčasnosti získava pozornosť vedeckej obce kvôli mnohým výhodám, ktoré ponúka oproti bežnému biologickému spracovaniu. Označuje sa ako environmentálna technológia, pretože používa čisté činidlo (elektrón) na zníženie organických a neodbúrateľných resp. neodstániteľných znečisťujúcich látok [20]. Produkuje menej kalov, má kompaktné zariadenie na spracovanie a možno očakávať úplnú automatizáciu [21,22]. 62% odstránených z 12,5 mg.l⁻¹ CBZ sa získalo pomocou elektrokoagulačných procesov za mierne kyslých podmienok (pH 4) pri 44 mA/cm² s použitím Al (hliníkovej) elektródy v štúdiu Yehya et al. [23]. Liu a kol. [24] skúmali elektrokoagulačnú flotáciu Diklofenaku v prítomnosti iných nesteroidných protizápalových liečiv, ibuprofenu a ketoprofenu a predpokladané boli výsledky, že pridávanie kationového povrchovo aktívneho činidla (cetyltrimetyl-amóniumbromid, CTAB) významne zvýšilo odstránenie 100 μ Diklofenaku (29,6 mg.l⁻¹) zo syntetických (od 12% do 97% odstránenia Diklofenaku) a reálnych nemocničných odpadových vôd (od 27% do 95% odstránenia Diklofenaku) použitím prúdu 0,5 A. Asi 80% z 30 mg.l⁻¹ Amoxicilínu sa vylúčilo z vodného roztoku po 4 hodinách v neoptimalizovanej forme elektrochemickým článkom s potenciálom 2,45 V pomocou

anódovej a titánovej platne ako anódy a katódy [25]. V ďalšej štúdi [26] bolo zníženie koncentrácie sulfametoxazolu procesom elektrokoagulačnej flotácie s hliníkovými elektródami nad 80%.

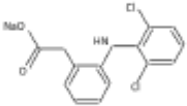
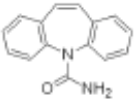
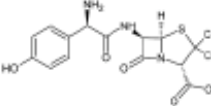
V posledných rokoch sa skúmala prerušovaná elektrokoagulácia, aby sa porovnala vysoká spotreba energie a fenomén pasivácie anód [27,28].

Ako bolo uvedené vyššie, už existujú štúdie na odstránenie týchto liečiv z odpadových vôd alebo syntetických roztokov elektrokoaguláciou, avšak iba niektoré používali prerušovanú elektrokoaguláciu. Preto je to prvá štúdia, ktorá využíva aj syntetickú komunálnu odpadovú vodu kontaminovanú zmesou troch liečiv pomocou počiatočnej koncentrácie nižšej ako 0,01 mg.l⁻¹ zlučeninou s prerušovanou aplikáciou nízkych hodnôt prúdovej hustoty. Hlavným cieľom tohto výskumu je preskúmať odstránenie zo syntetických materiálov odpadových vôd troch farmaceutických zlúčenín (t.j. Diklofenak, Karbamazepín a Amoxicilín) prostredníctvom aplikácií prerušovanej elektrokoagulácie pomocou hliníkovej anódy. Diklofenak, Karbamazepín a Amoxicilín boli vybrané ako reprezentujúce vysoko konzumované lieky pod rôznymi kategóriami liečiv (protizápalové, antiepileptické a antibiotikum), ktoré sú v súčasnosti detekované vo všetkých druhoch vody. Sledované boli tiež účinky zmien experimentálnych podmienok, ako je počiatočná koncentrácia, reakčný čas a hustota prúdu pri odstraňovaní týchto zlúčenín [70].

Chemikálie

Všetky skúmané liečivá, t.j. Diklofenak (DCF), Karbamazepín (CBZ) a Amoxicilín (AMX), ktoré boli získané z analytického stupňa (čistota > 99%) od firmy Sigma-Aldricha boli použité bez ďalšieho čistenia. Fyzikálno-chemické charakteristiky syntézy a zlúčeniny sú zhrnuté v tabuľke 1. [70]

Tabuľka 1: Fyzikálno-chemické vlastnosti Diklofenaku, Karbamazepínu a Amoxicilínu.[70]

	Diclofenac (DCF) (Sodium Salt) [30]	Carbamazepine (CBZ) [31]	Amoxicillin (AMX) [32]
Structure			
Molecular Formula	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S·3H ₂ O
CAS No.	15,307-79-6	298-46-4	61336-70-7
Usage	Analgesic, Anti-inflammatory	Analgesic, Antiepileptic	Antibiotic
Molecular weight (g·mol ⁻¹)	318.13	236.27	419.45
pKa	4.3	2.3, 13.9 [33]	2.4, 7.4, 9.6
Water Solubility (g·L ⁻¹) (at 25 °C)	2.37	0.018	1–3

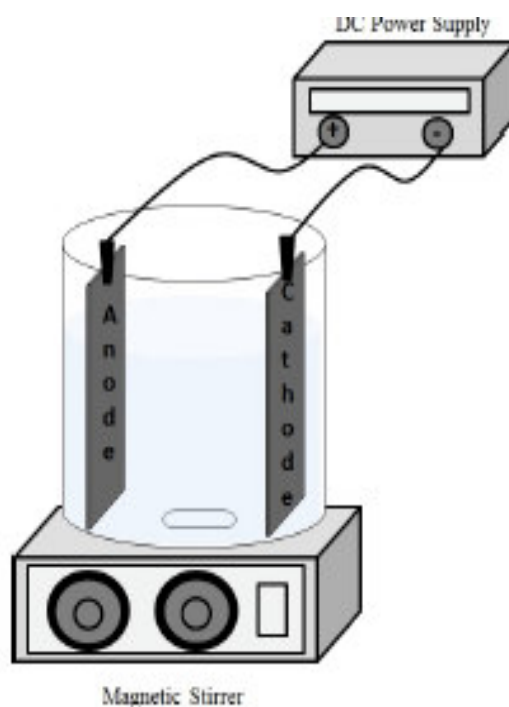
Určené množstvo každého lieku bolo pridané do 1,8 litra syntetickej komunálnej odpadovej vody s nasledujúcim zložením (v mg.l⁻¹), ktorý je v súlade s predchádzajúcimi štúdiami [34-37]:

C₆H₁₂O₆ (200), C₁₂H₂₂O₁₁ (200), proteín (68,33), (NH₄)₂SO₄ (66,73), NH₄Cl (10,91), KH₂PO₄ (4,43), K₂HPO₄ (9,0), MgSO₄H₂O (21), MnSO₄H₂O (2,68), NaHCO₃ (30), CaCl₂·6H₂O (19,74) a FeCl₃·6H₂O(0,14). Všetky roztoky boli pripravené bez úprav pH pomocou ultračistej vody získanej s odporom > 18 MΩ.cm pri izbovej teplote. Hlavná charakteristika fyzikálno-chemickej látky syntetických odpadových vôd použitej v tejto štúdi sú COD [mg.l⁻¹] 555,12±33,53, UV₂₅₄[cm⁻¹], 0,12±0,02, NH₄-N [mg.l⁻¹] 26,54±2,58, NO₃-N, PO₄-P[mg.l⁻¹]9,24± 2,33, pH 7,15 - 0,32, teplota [°C]

19,51±1,32, redoxný potenciál (ORP) [mV] 182,22±45,22, vodivosť [S/cm] 283,61±26,11. Charakteristiky odpadovej vody sú podobné predchádzajúcej štúdii [37].

Experimentálne nastavenie

Experimentálne usporiadanie je znázornené na obrázku 1. Šaržové experimenty sa uskutočnili v 1,8 litra s elektrochemickým reaktorom s hliníkom (50 mm x 165 mm x 2 mm) a nehrdzavejúcou oceľou (60 mm x 165 mm x 2 mm) ako anóda a katóda. Elektroódová vzdialenosť bola udržiavaná počas elektrolýzy 5 cm. Jednosmerný prúd bol dodávaný regulovaným zdrojom jednosmerného prúdu (napájací zdroj TTi CPX400S 420 W) pri cykloch 5 min ON / 20 min OFF. Rýchlosť miešania bola 300 otáčok za minútu a uskutočnila sa použitím magnetického miešadla v reaktore pre minimalizáciu regionálnych rozdielov. Je to porovnateľné s rozdielnymi rýchlosťami miešania používanými v iných štúdiách [38-40]. Na vyčistenie elektród bol použitý chlórnan sodný pred spustením experimentu.



Obrázok 1. Schéma zapojenia elektrochemického reaktora. [70]

Celkovo bolo uskutočnených 21 experimentálnych cyklov na skúmanie vplyvu rôznych parametrov (t.j. počiatočná farmaceutická koncentrácia, reakčný čas a hustota prúdu) na rýchlosti eliminácie sledovaných liečiv (tabuľka 2). Syntetické riešenia simulovaných komunálnych odpadových vôd (SWW) boli bez pridania liečiv (Diklofenak, Karbamazepín, Amoxicilín a zmes troch zlúčenín MIX) pripravené a efektívnosť odstraňovania bola stanovená pri rôznych počiatočných koncentráciách (0; 0,01; 4 a 10 mg.l⁻¹), doba spracovania (6; 19 a 38 h) a prúdová hustota (0,5; 1,15 a 1,8 mA/cm²). Hodnoty z počiatočných koncentrácií boli vybrané hlavne pre výskumný záujem meniť počiatočnú koncentráciu na odstránenie vybraných liečiv. Boli vybrané z rozsahu hladín použitých v iných štúdiách [18,41]. Navyše niekoľkých štúdiách bolo zistené vyhľadávaním koncentrácií v prítokoch a výtokoch ČOV [42,43].

Tabuľka 2. Experimentálne postupy. [70]

Run		Pharmaceutical Initial Concentration (mg/L)			Hydraulic Retention Time (HRT) (h)	Current Density (mA/cm ²)
Group	No.	Diclofenac (DCF)	Carbamazepine (CBZ)	Amoxicillin (AMX)		
Synthetic wastewater SWW	1	0	0	0	19	0.5
	2	0	0	0	19	1.15
	3	0	0	0	19	1.8
DCF	4	4	0	0	19	0.5
	5	4	0	0	19	1.15
	6	4	0	0	19	1.8
CBZ	7	0	4	0	19	0.5
	8	0	4	0	19	1.15
	9	0	4	0	19	1.8
AMX	10	0	0	4	19	0.5
	11	0	0	4	19	1.15
	12	0	0	4	19	1.8
Mixture of three pharmaceuticals MIX	13	4	4	4	19	0.5
	14	4	4	4	19	1.15
	15	4	4	4	19	1.8
	16	0.01	0.01	0.01	6	0.5
	17	0.01	0.01	0.01	19	0.5
	18	0.01	0.01	0.01	38	0.5
	19	10	10	10	6	0.5
	20	10	10	10	19	0.5
	21	10	10	10	38	0.5

Analytické metódy

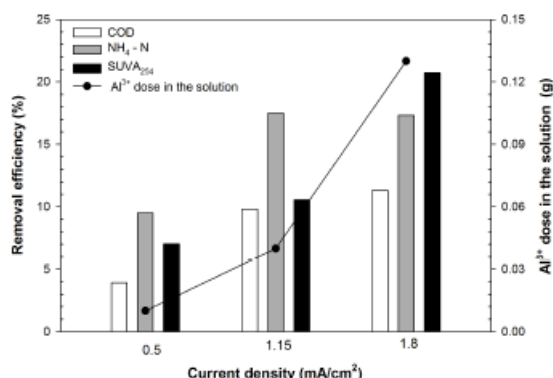
Vzorky boli odobraté a filtrované sa pomocou 1,2-sklenených vlákňitých filtrov (Whatman, Maidstone, Spojené kráľovstvo). Potom bola vykonaná analýza z COD, amoniakálneho dusíka (NH₄-N) a ortofosfátu (PO₄-P) podľa štandardných metód [44].

Koncentrácia rozpusteného kyslíka (DO), pH, teplota, vodivosť a ORP boli získané pomocou multiparametrickej sonda (Hanna Instruments, HI769828). Z reaktora boli odobraté dve vzorky po každom cykle na analýzu koncentrácie hliníka a železa. Prvá je filtrovaná použitím filtračného papiera s poréznosťou 0,45 µm. Druhá nie je filtrovaná. Potom sa digeruje 67 % HNO₃ pred meraním v indukčne viazanom plazmovom optickom emisnom spektrometri (ICP-OES spektrometer, Thermo Electron Corp., iCAP 6000 Series) podľa štandardných metód [44]. Rozpustený organický uhlík (DOC), ktorý bol meraný pomocou analyzátora celkového organického uhlíka (TOC) (Thermo Scientific, HiPerTOC). Vzorky boli analyzované na UV₂₅₄ (miera ultrafialovej absorpcie pri vlnovej dĺžke 254 nm) s použitím spektrometra Lambda 12 UV-Vis (Perkin Elmer, USA). Pomer medzi UV₂₅₄ a DOC je známy ako SUVA₂₅₄, čo je užitočný parameter pri odhade rozpusteného aromatického uhlíka vo vzorkách vody [45]. Medzitým boli farmaceutické zlúčeniny analyzované použitím kvapalínového chromatografu (4000Q -hmotnostný spektrometer (LC-MS / MS)) (Applied Biosystems, Foster City, CA, USA) v pozitívnom móde elektrosprejovej ionizácie (ESI) s mobilnou fázou A: 0,1% kyseliny mravčej vo vode a roztok B: acetonitril-voda (1:1, obj./obj.) (Limit kvantifikácie nižší ako 1 ng.l⁻¹). Metóda detekcie (MDL) je medzi 0,9 a 8,0 ng.l⁻¹ vo vodnej vzorke. Presnosť metódy, vypočítaná ako relatívna štandardná odchýlka, sa pohybovala od 0,9% do 3,0% [70].

Odstraňovanie konvenčných znečisťujúcich látok

COD, NH₄-N a PO₄-P boli sledované v tejto štúdii, pretože sú dobrými ukazovateľmi kvality odpadovej vody. Na vyhodnotenie odstránenia týchto konvenčných znečisťujúcich látok boli uskutočnené pokusy so syntetickou odpadovou vodou kontaminovanou zmesou troch zlúčenín (MIX) s rôznou prúdovou hustotou (J = 0,5; 1,15 a 1,8 mA/cm²). Počiatočná koncentrácia každého lieku v roztoku bola 4 mg.l⁻¹ a HRT bolo 19 hodín (tabuľka 2). Z výsledkov získaných

v experimente (obrázok 2), prúdová hustota ovplyvňuje odstránenie COD a $\text{NH}_4\text{-N}$ z odpadovej vody MIX. Pri zvýšenej je lepšie odbúranie COD a $\text{NH}_4\text{-N}$ [70].



Obrázok 2: Účinnosť odstraňovania COD, $\text{NH}_4\text{-N}$ a SUVA_{254} pri rôznych prúdových hustotách (podmienky: počiatočná koncentrácia = 4 mg.l^{-1} , $\text{HRT}=19\text{h}$) a koncentrácia Al^{3+} rozpusteného v roztoku pri zvýšenej hustote prúdu [70].

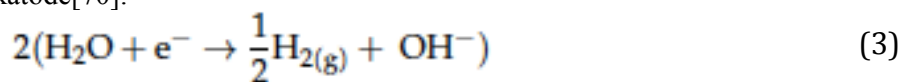
V elektrochemickom systéme využívajúcom živú anódu, ktorá je v tomto prípade hliníkom, je hlavný mechanizmus na odstraňovanie kontaminantov adsorpcia, zrážanie, elektro-flotácia a nábojová neutralizácia [24,29,38]. Pri aplikácii elektrického prúdu sa vytvárajú ióny Al^{3+} vytvorené rozpustením hliníkovej anódy (rovnica (1)) postupnou spontánnou hydrolyznou reakciou a OH^- generované elektroredukciou vody na katóde (rovnica (3)), tvoriace rôzne monomérmne druhy ako $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}(\text{OH})_4$ a polymérové a polymérne druhy, ako je $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_7(\text{OH})_{17}^{4+}$, $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$, ktoré sa potom konečne transformujú do $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ podľa zložitých kinetických zrážok [46,47]. Pri pH 7-8 prevládajúcim druhom sú nerozpustné hydroxidy hliníka $(\text{OH})_{3(s)}$ (rovnica (4)) so stopami komplexov s kladným nábojom [46].

Tieto zrazeniny pôsobia ako "rýchle vločky" a majú veľké plochy, ktoré sú užitočné pre rýchly pohyb adsorpcie kontaminantov z odpadových vôd [48].

Na anóde[70]:



Na katóde[70]:

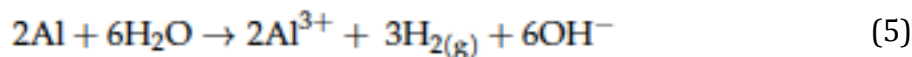


V riešení[70]:



Navyše pri aplikácii elektrickej energie dochádza k elektrolyze vody, protóny (H^+) na anóde (rovnica 2) a plynný vodík a hydroxylový anión (OH^-) (rovnica 3)

na katóde. Podľa Cañizares a kol. [47] je potrebné chemické rozpustenie hliníkovej anódy zväžiť v elektrokoagulačnom procese. Je to výsledok oxidácie hliníkovej dosky so súčasnou redukciou vody, tvoriaci vodíkový plyn (rovnica (5))[70]:



Sledovaná bola aj koncentrácia železa, čo znamená, že nehrdzavejúca oceľ nepodliehala žiadnej znateľnej zmene počas výroby a elektrokoagulačný proces je iný ako vývoj vodíka v dôsledku elektroredukcie vody. Na základe predchádzajúcej štúdie, ktorú vykonali Picard a kol. [49], celkový H_2 sa vyvinul počas elektrokoagulácie pomocou katódy z nehrdzavejúcej ocele a zodpovedá teoretickej hodnote vypočítanej pomocou Faradayho zákona a žiadnemu chemickému rozpusteniu. V tomto prípade pre $\text{pH} > 7$ je primárny mechanizmus na odstránenie organických zlúčenín koagulácia s adsorpciou organických látok na amorfnom hydroxide hlinítom [50,51]. V dôsledku toho sa zvyšuje prúdová hustota odstraňovania COD a účinnosť kvôli koagulantu (Al^{3+} ióny) na anóde (obrázok 2)[70].

Elektro-flotácia je ďalším mechanizmom odstraňovania organických látok [24,29,38].

Produkcia bublín vďaka vývoju vodíka na elektródy prispela k zberu generovaných vložiek pomocou flotácie H_2 . Zvyšovaním intenzity prúdu sa rýchlosť generovania bublín zvyšuje a veľkosť bublín klesá, čím sa zvyšuje celková plocha povrchu a zlepšuje sa účinnosť odstránenia znečisťujúcej látky [24], ako je uvedené na obrázku 2. Malo by to byť brané do úvahy o povahe organickej hmoty. Aniónové zlúčeniny sa ťažko odstraňujú hydrofóbnymi bublinami [24]. Napriek tomu, že efektívnosť spracovania sa zvyšuje s rastúcou hustotou prúdu, pozoruje sa stále nízke odstránenie COD (<15%). To možno pripísať nedostatočnému množstvu vytvorených koagulantov, ktoré by mohli zlepšiť odstraňovanie organických zlúčenín z odpadovej vody. Podľa Faradayovho zákona (rovnica (6)), teoretický Al^{3+} rozpustený v roztoku v prúdových hustotách 0,5; 1,15 a 1,8 mA/cm^2 zodpovedá 6,31 g, 14,52 g a 22,95g. Avšak, podľa skutočného merania bolo iba 0,01; 0,04 a 0,13g Al^{3+} bolo zistených v roztoku, preto superfaradická účinnosť môže byť v tejto štúdii zanedbaná. To by mohlo byť pripisované pasivácii povrchu anódy, alebo vytvorený oxidovaný film na elektróde. Pasivácia ovplyvňuje odolnosť voči polarizácii teoretickej hodnoty [52]. Pasívny film naozaj zvyšuje odolnosť a znižuje uvoľňovanie koagulantu a bubliny, čím sa znižuje účinnosť prúdu a odstránenia [53].

$$m = \frac{ItM}{zF} \quad (6)$$

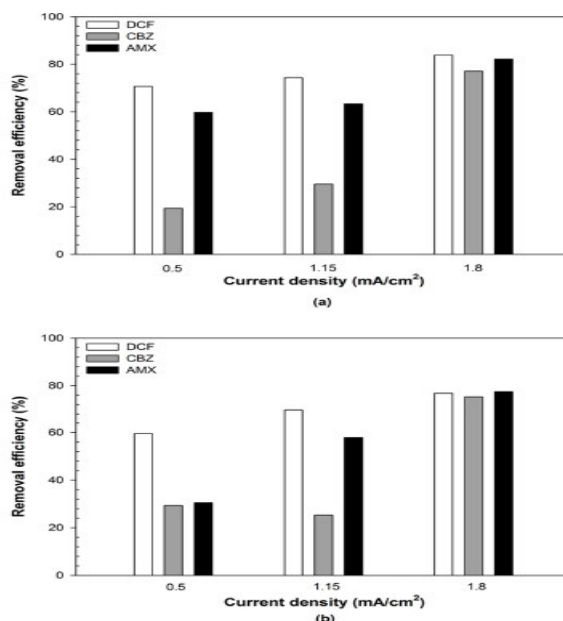
kde I je elektrický prúd (A), t je použitý čas (s) elektrokoagulácie, M je molekulová hmotnosť hliníka, z je valencia kovových iónov a F je Faradayova konštanta ($96,487 \text{ C.mol}^{-1}$).

Ďalšou dôležitou úlohou pri určovaní kvality spracovanej vody je koncentrácia prírodných organických látok (NOM). NOM sú potenciálnymi prekursorami pre formáciu dezinfekčných vedľajších produktov (DBP), ktoré sú zaradené ako podozrivé na ľudské karcinogény počas chlórovania [54].

Prúdová hustota

Účinky hustoty prúdu (J) na odstránenie liečiv zo simulovaných komunálnych odpadových vôd, premenlivé hustoty prúdu (0,5; 1,15 a 1,8 mA/cm^2) boli aplikované prerušovane (5 min zapnutá a 20 minút vypnutá) individuálne aj na zložkovom systéme s koncentráciou 4 mg.l^{-1} a HRT 19 hodín (tabuľka 2, beh 4-15). Termín "odstránenie" sa tu používa na konverziu cieľového liečiva na inú ako materskú zlúčeninu. Ako to je znázornené na obr. 3, farmaceutické odstránenie sa zvyšuje pri

zvyšujúcej sa hustote prúdu. Výsledky sú konzistentné pre oba systémy s maximálnym odstránením získaným pri $1,8 \text{ mA/cm}^2$ [70].



Obrázok 3. Účinky prúdovej hustoty na odstránenie liečiv elektrochemickými postupmi: a) jednotlivé lieky; b) zmes liečiv (podmienky: počiatočná koncentrácia = 4 mg.l^{-1} , HRT = 19 h) [70].

Pri elektrokoagulačnom procese, ako bolo uvedené, sú odstránené mechanizmy adsorpcia na $\text{Al}(\text{OH})_3$ vločkách, neutralizácia náboja a elektro-flotácia [62]. Hodnota pH roztoku odstránenia farmaceutických prípravkov v tejto oblasti štúdie s počiatočným pH ($\text{pH} = 7 - 8$) roztoku nebolo upravené na simuláciu komunálnej odpadovej vody. Vytvorené Al^{3+} ióny tvorené elektrodisolúciou anód (rovnica (1)) reagujú s OH^- iónmi produkovanými elektro-redukciou vody na katóde (rovnica (3)), ktoré sa potom hydrolyzujú na rôzne hydroxidy kovov a premenia na amorfný $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ (rovnica (4)) [47]. Phan a kol. [63] uviedli, že je veľmi hydrofóbne zlúčeniny s $k_{ow} > 3$ sa vo všeobecnosti odstraňujú z vodnej fázy sorpciou na biosolids. Hodnoty k_{ow} pre vybrané liečivá (Diklofenak = 0,70, Amoxicilín = 0,87, Karbamazepín = 2,45) naznačujú, že majú nízku hydrofóbnosť, a preto nie je pravdepodobné, že budú odstránené adsorpciou na koagulanty alebo vodíkových bublín, ale je pravdepodobnejšie, že sa odstránia neutralizáciou náboja. Pretože Diklofenak má konštantnú hodnotu disociácie kyseliny (pK_a) 4,2, znamená to, že má negatívny náboj pri neutrálnom pH. Preto je možné vziať do úvahy vysoký príjem Diklofenaku vďaka silnej elektrostatickej príťažlivosti medzi Diklofenakom a týmito komplexmi. Karbamazepín má hodnotu pK_{a1} 2,3 vzhľadom na protonáciu NH_2 skupiny a pK_{a2} 13,9 čo súvisí s deprotonáciou aminoskupiny [33]. Štruktúra Karbamazepínu je v molekulovom stave pri neutrálnom pH a vykazuje hydrofóbnu vlastnosť pri zachovaní molekulárnej štruktúry. Podľa Nghiem a kol. [64] prídanie Karbamazepínu bolo relatívne nezávislé na chemickom riešení a zaťaženie je pri bežných podmienkach pH typické pre prírodnú vodu alebo odpadovú vodu. To je pravdepodobne dôvod, prečo Karbamazepín dosiahne najnižšie odstránenie medzi tromi zlúčeninami a má vyššiu hydrofóbnosť. Amoxicilín má tri hodnoty pK_a vďaka ionizácii jeho funkčných skupín označené ako karboxyl ($\text{pK}_{a1} = 2,68$), amín ($\text{pK}_{a2} = 7,49$) a fenolický hydroxyl ($\text{pK}_{a3} = 9,63$) [65]. Pri pH 7 až 8 sa karboxylové skupiny Amoxicilínu transformujú na COO^- (rovnica (7)) zatiaľ čo amín zostáva neutrálny a fenolové skupiny nie sú protónované, alebo deprotonované v rámci vyššie uvedeného zisťovania rozsahu pH [66]. Odstránenie Amoxicilínu v roztoku je preto spôsobené adsorpciou na vločky, ako aj neutralizáciu náboja

prostredníctvom elektrostatického priťahovania medzi funkčnými skupinami a komplexami v roztoku [70].

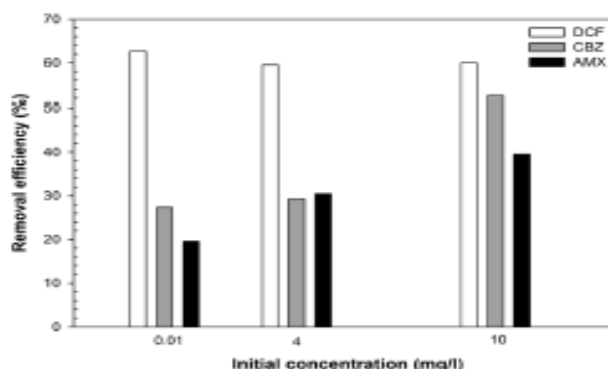


S rastúcou hustotou prúdu sa tiež zvyšuje koncentrácia generovaných koagulantov, viac liekov sa adsorbuje na vločky alebo neutralizuje. V dôsledku toho je hustota bublín zvýšená s prúdovou hustotou; čím vyššie hodnoty J , tým menšia je veľkosť bubliny. Liu a kol. [24] uviedol, že pri nižšej hustote prúdu bol mechanizmus založený na koagulácii, zatiaľ čo pri vyššej hustote prúdu generoval na katóde bubliny s oveľa vyššou hustotou a menšou veľkosťou. Ako to je možno vidieť na obrázku 3, vo všeobecnosti neexistuje žiadny významný rozdiel medzi mierami odstraňovania individuálneho farmaceutického roztoku a zložky zmesi, s výnimkou Amoxicilínu pri $0,5 \text{ mA/cm}^2$, pre minimálny podiel ich koncentrácie (4 mg.l^{-1}) na celkové množstvo organických zlúčenín v prípravku zmesi. Koncentrácie COD a DOC v zmesi s pridanými liečivami alebo bez nich boli takmer rovnaké (COD $\sim 515 \text{ mg.l}^{-1}$, DOC $\sim 200 \text{ mg.l}^{-1}$). Prítomnosť rôznych organických zlúčenín riešení podporuje konkurenčnú adsorpciu medzi rôznymi druhmi vedúcimi k redukcii adsorpcie niektorých organických látok v zmesi. Účinky tejto konkurenčnej adsorpcie môžu oveľa viac zdôrazniť používanie vodného roztoku obsahujúceho iba liečivá, ako to pozoruje Liu a kol. [24].

Počiatočné farmaceutické koncentrácie

Účinky zmien počiatočnej koncentrácie ($0,01$, 4 a 10 mg.l^{-1}) na odstránenie liečiva bolo použitie systému zloženej zmesi pri prúdovej hustote $0,5 \text{ mA/cm}^2$ a HRT 19 hodín (Tabuľka 2, beh 14, 17 a 20). Pre Karbamazepín a Amoxicilín sa zvyšuje účinnosť degradácie pri zvyšovaní koncentrácií (obrázok 4). To možno pripísať nárastu koncentračného gradientu silnejšou hnacou silou na prekonanie všetkých odolností látkovej premeny rozpustených látok medzi vodnou a tuhou fázou [67, 68].

Výsledkom je lepšia adsorpcia elektrokoagulantov. Počiatočná koncentrácia mala malý, alebo žiadny vplyv na odstránenie Diklofenaku, ktoré sa pohybovalo od $59,57\%$ do $62,73\%$. Spomedzi všetkých uvedených je Diklofenak najrozpuštniejší (tabuľka 1), preto adsorbovaný na hliníku vyzráža hydroxid a stáva sa stabilnejším v roztoku. V dôsledku toho je zhoršené odstránenie liečiv, a to pravdepodobne kvôli zvýšeniu interakcie medzi Diklofenakom a adsorbentom [70].

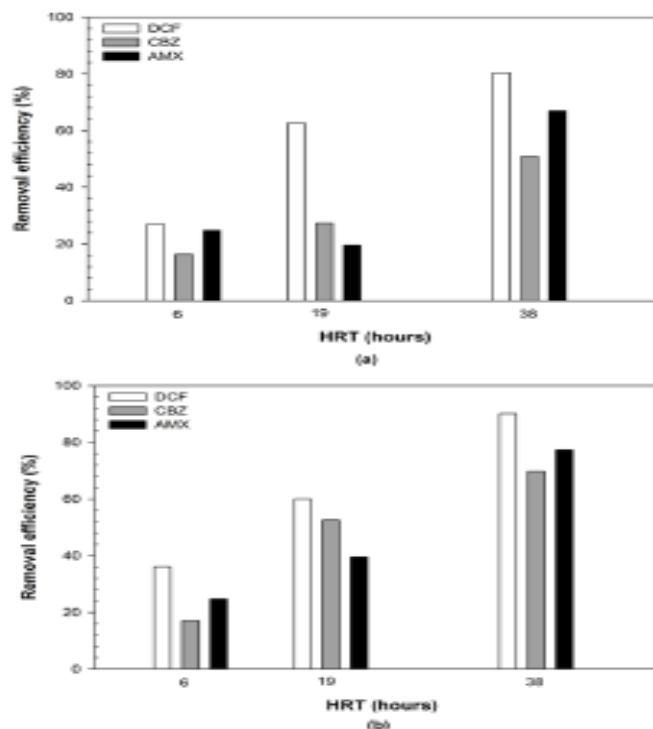


Obrázok 4: Účinky počiatočnej koncentrácie na odstránenie liečiv elektrochemickými procesmi (podmienky: $J = 0,5 \text{ mA/cm}^2$, HRT = 19 h). [70]

HRT

Obrázok 5 znázorňuje účinnosť odstránenia pri každom HRT, ktorý sa mení 6; 19 a 38 hodín pri počiatočnej koncentrácii $0,01 \text{ mg.l}^{-1}$ a 10 mg.l^{-1} pri prúdovej hustote $0,5 \text{ mA/cm}^2$ (Tabuľka 2, beh 16-

21). Ako je zrejmé z obr. 5, účinnosti odstraňovania troch liečiv sú priamo úmerné času. Zvýšenie doby elektrolýzy bolo významné pri vykonávaní elektrochemických procesov[69]. Pre všetky lieky, ktoré sú predmetom vyšetrovania, najvyššie odstránenie sa získalo po 38 hodinách [70].



Obrázok 5: Účinky HRT na odstránenie liekov elektrochemickým procesom na začiatkovej fáze pri koncentrácii 0,01 mg.l⁻¹ (a) a 10 mg.l⁻¹ (b) ($j = 0,5 \text{ mA/cm}^2$) [70].

Záver

Táto štúdia dokazuje životaschopnosť prerušovaného elektrokoagulačného procesu pri odstraňovaní konvenčných znečisťujúcich látok (COD, NOM, NH₄-N a PO₄-P) a objavujúcich sa znečisťujúcich látok (Diklofenak, Karbamazepín, Amoxicilín) z odpadovej vody pomocou hliníkovej anódy. Všetky tri sledované parametre, konkrétne prúdová hustota, počiatočná koncentrácia a čas vplyvu na degradáciu týchto znečisťujúcich látok. Interakcia medzi generovanými koagulantmi Al(OH)₃ a znečisťujúcimi látkami spôsobuje destabilizáciu a agregáciu suspendovaných častíc a zrážok, a adsorpciu rozpustených kontaminantov. H₂ flotácia je zodpovedná za zhromažďovanie mikropolutantov z odpadových vôd. Vyššia prúdová hustota a dlhšia doba spracovania vedie k tomu, že je väčšie odstránenie znečisťujúcich látok v dôsledku zvýšenia koncentrácie koagulantov a menšej tvorby bublín v roztoku. V dôsledku toho sa účinnosť degradácie zvyšuje pri zvyšujúcej sa počiatočnej koncentrácii farmaceutických výrobkov a v dôsledku silnejšej hnacej sily, ktorá prekonáva odpor proti prenosu hmoty medzi vodnou a tuhou fázou. Budúce štúdie by mali byť zamerané na preskúmanie úlohy vplyvu pH pri odstraňovaní Diklofenaku, Karbamazepínu a Amoxicilínu z komunálnych odpadových vôd pri reálnych podmienkach [70].

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] Teijon, G.; Candela, L.; Tamoh, K.; Molina-díaz, A.; Fernández-alba, A.R. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated

- wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Sci. Total Environ.* 2010, 408, 3584–3595.
- [2] Ortiz, S.; García, D.; Pinto, G.; García, P.; Irusta, R. Consumption and occurrence of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment in Spain. *Sci. Total Environ.* 2013, 444, 451–465.
- [3] Tiwari, D.; Lalhriatpuia, C.; Lee, S. Hybrid materials in the removal of diclofenac sodium from aqueous solutions: Batch and column studies. *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, 30, 167–173.
- [4] Gros, M.; Petrovic, M.; Ginebreda, A. Occurrence and Elimination of Pharmaceuticals during Conventional Wastewater Treatment. In *Emerging and Priority Pollutants in Rivers*; Guasch, H., Ginebreda, A., Geiszinger, A., Eds.; Volume 19 of the series *The Handbook of Environmental Chemistry*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2012; pp. 1–23.
- [5] Chatterjee, J.; Rai, N.; Sar, S.K. Kinetic Isotherm of Amoxicillin Antibiotic through Adsorption and its Removal by Electrocoagulation. *Orient. J. Chem.* 2014, 30.
- [6] Verlicchi, P.; Al Aukidy, M.; Zambello, E. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Sci. Total Environ.* 2012, 429, 123–155.
- [7] Papageorgiou, M.; Kosma, C.; Lambropoulou, D. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. *Sci. Total Environ.* 2016, 543, 547–569.
- [8] Luo, Y.; Guo, W.; Ngo, H.H.; Nghiem, L.D.; Hai, F.I.; Zhang, J.; Liang, S.; Wang, X.C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.* 2014, 473–474, 619–641.
- [9] Ternes, T.A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 1998, 32, 3245–3260.
- [10] López-Serna, R.; Jurado, A.; Vázquez-Suñé, E.; Carrera, J.; Petrović, M.; Barceló, D. Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain. *Environ. Pollut.* 2013, 174, 305–315. [CrossRef] [PubMed]
- [11] Minh, T.B.; Leung, H.W.; Loi, I.H.; Chan, W.H.; So, M.K.; Mao, J.Q.; Choi, D.; Lam, J.C.W.; Zheng, G.; Martin, M.; et al. Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: Ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour. *Mar. Pollut. Bull.* 2009, 58, 1052–1062.
- [12] Triebkorn, R.; Casper, H.; Scheil, V.; Schwaiger, J. Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibrate, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*). *Anal. Bioanal. Chem.* 2007, 387, 1405–1416.
- [13] Eades, C.; Waring, C.P. The effects of diclofenac on the physiology of the green shore crab *Carcinus maenas*. *Mar. Environ. Res.* 2010, 69 (Suppl. 1), S46–S48.
- [14] Almeida, Â.; Freitas, R.; Calisto, V.; Esteves, V.I.; Schneider, R.J.; Soares, A.M.V.M.; Figueira, E. Chronic toxicity of the antiepileptic carbamazepine on the clam *Ruditapes philippinarum*. *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.* 2015, 172–173, 26–35.
- [15] Heye, K.; Becker, D.; Lütke Eversloh, C.; Durmaz, V.; Ternes, T.A.; Oetken, M.; Oehlmann, J. Effects of carbamazepine and two of its metabolites on the non biting midge *Chironomus riparius* in a sediment full life cycle toxicity test. *Water Res.* 2016, 98, 19–27.
- [16] Andreozzi, R.; Caprio, V.; Ciniglia, C.; de Champdoré, M.; Lo Giudice, R.; Marotta, R.; Zuccato, E. Antibiotics in the Environment: Occurrence in Italian STPs, Fate, and Preliminary Assessment on Algal Toxicity of Amoxicillin. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 6832–6838.
- [17] Pan, X.; Deng, C.; Zhang, D.; Wang, J.; Mu, G.; Chen, Y. Toxic effects of amoxicillin on the photosystem II of *Synechocystis* sp. characterized by a variety of in vivo chlorophyll fluorescence tests. *Aquat. Toxicol.* 2008, 89, 207–213.
- [18] Secondes, M.F.N.; Naddeo, V.; Belgiorno, V.; Ballesteros, F., Jr. Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration, activated carbon adsorption, and ultrasound irradiation. *J. Hazard. Mater.* 2014, 264, 342–349.
- [19] Rizzo, L.; Meric, S.; Guida, M.; Kassinos, D.; Belgiorno, V. Heterogeneous photocatalytic

- degradation kinetics and detoxification of an urban wastewater treatment plant effluent contaminated with pharmaceuticals. *Water Res.* 2009, 43, 4070–4078.
- [20] Zhang, C.; Jiang, Y.; Li, Y.; Hu, Z.; Zhou, L.; Zhou, M. Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. *Chem. Eng. J.* 2013, 228, 455–467.
- [21] Chen, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* 2004, 38, 11–41.
- [22] Mollah, M.Y.A.; Schennach, R.; Parga, J.R.; Cocke, D.L. Electrocoagulation (EC)—Science and applications. *J. Hazard. Mater.* 2001, 84, 29–41.
- [23] Yehya, T.; Favier, L.; Kadmi, Y.; Audonnet, F.; Fayad, N.; Gavrilescu, M.; Vial, C. Removal of carbamazepine by electrocoagulation: Investigation of some key operational parameters. *Environ. Eng. Manag. J.* 2015, 14, 639–645.
- [24] Liu, Y.-J.; Lo, S.-L.; Liou, Y.-H.; Hu, C.-Y. Removal of nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) by electrocoagulation–flotation with a cationic surfactant. *Sep. Purif. Technol.* 2015, 152, 148–154.
- [25] Padilla-Robles, B.G.; Alonso, A.; Martínez-Delgadillo, S.A.; González-Brambila, M.; Jaúregui-Haza, U.J.; Ramírez-Muñoz, J. Electrochemical degradation of amoxicillin in aqueous media. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2015, 94, 93–98.
- [26] Martins, A.F.; Mallmann, C.A.; Arsand, D.R.; Mayer, F.M.; Brenner, C.G.B. Occurrence of the Antimicrobials Sulfamethoxazole and Trimethoprim in Hospital Effluent and Study of Their Degradation Products after Electrocoagulation. *CLEAN Soil Air Water* 2011, 39, 21–27.
- [27] Zhou, J.; Deng, C.; Si, S.; Shi, Y.; Zhao, X. Study on the effect of EDTA on the photocatalytic reduction of mercury onto nanocrystalline titania using quartz crystal microbalance and differential pulse voltammetry. *Electrochimica Acta* 2011, 56, 2062–2067.
- [28] Xie, K.; Sun, L.; Wang, C.; Lai, Y.; Wang, M.; Chen, H.; Lin, C. Photoelectrocatalytic properties of Ag nanoparticles loaded TiO₂ nanotube arrays prepared by pulse current deposition. *Electrochimica Acta* 2010, 55, 7211–7218.
- [29] Ren, M.; Song, Y.; Xiao, S.; Zeng, P.; Peng, J. Treatment of berberine hydrochloride wastewater by using pulse electro-coagulation process with Fe electrode. *Chem. Eng. J.* 2011, 169, 84–90.
- [30] Acero, J.L.; Benitez, F.J.; Real, F.J.; Teva, F. Micropollutants removal from retentates generated in ultrafiltration and nanofiltration treatments of municipal secondary effluents by means of coagulation, oxidation, and adsorption processes. *Chem. Eng. J.* 2016, 289, 48–58.
- [31] Comerton, A.M.; Andrews, R.C.; Bagley, D.M.; Yang, P. Membrane adsorption of endocrine disrupting compounds and pharmaceutically active compounds. *J. Membr. Sci.* 2007, 303, 267–277.
- [32] Hu, D.; Wang, L. Adsorption of amoxicillin onto quaternized cellulose from flax noil: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2016, 64, 227–234.
- [33] Rao, Y.; Yang, H.; Xue, D.; Guo, Y.; Qi, F.; Ma, J. Sonolytic and sonophotolytic degradation of Carbamazepine: Kinetic and mechanisms. *Ultrason. Sonochem.* 2016, 32, 371–379.
- [34] Yang, P.Y.; Cao, K.; Kim, S.J. Entrapped Mixed Microbial Cell Process for Combined Secondary and Tertiary Wastewater Treatment. *Water Environ. Res.* 2002, 74, 226–234.
- [35] Li, J.; Zhang, X.; Cheng, F.; Liu, Y. New insights into membrane fouling in submerged MBR under sub-critical flux condition. *Bioresour. Technol.* 2013, 137, 404–408.
- [36] Li, X.; Gao, F.; Hua, Z.; Du, G.; Chen, J. Treatment of synthetic wastewater by a novel MBR with granular sludge developed for controlling membrane fouling. *Sep. Purif. Technol.* 2005, 46, 19–25.
- [37] Borea, L.; Naddeo, V.; Belgiorno, V. Application of electrochemical processes to membrane bioreactors for improving nutrient removal and fouling control. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2017, 24, 321–333.
- [38] Farhadi, S.; Aminzadeh, B.; Torabian, A.; Khatibikamal, V.; Alizadeh Fard, M. Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation, photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxi-photoelectrocoagulation processes. *J. Hazard. Mater.* 2012, 219–220, 35–42.

- [39] Kuokkanen, V.; Kuokkanen, T.; Rämö, J.; Lassi, U.; Roininen, J. Removal of phosphate from wastewaters for further utilization using electrocoagulation with hybrid electrodes—Techno-economic studies. *J. WaterProcess Eng.* 2015, 8, e50–e57.
- [40] Elabbas, S.; Ouazzani, N.; Mandi, L.; Berrekhis, F.; Perdicakis, M.; Pontvianne, S.; Pons, M.-N.; Lapique, F.; Leclerc, J.-P. Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: Influence of the quality of aluminium used for the electrode. *J. Hazard. Mater.* 2016, 319, 69–77.
- [41] Bui, T.X.; Choi, H. Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *J. Hazard. Mater.* 2009, 168, 602–608.
- [42] Cruz-Morató, C.; Ferrando-Climent, L.; Rodriguez-Mozaz, S.; Barceló, D.; Marco-Urrea, E.; Vicent, T.; Sarrà, M. Degradation of pharmaceuticals in non-sterile urban wastewater by *Trametes versicolor* in a fluidized bed bioreactor. *Water Res.* 2013, 47, 5200–5210.
- [43] Evgenidou, E.N.; Konstantinou, I.K.; Lambropoulou, D.A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. *Sci. Total Environ.* 2015, 505, 905–926.
- [44] Metodi Analitici per le Acque; Manuali e Linee Guida 29/2003; APAT-IRSA/CNR: Roma, Italy, 2003.
- [45] Weishaar, J.L.; Aiken, G.R.; Bergamaschi, B.A.; Fram, M.S.; Fujii, R.; Mopper, K. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 4702–4708.
- [46] Kartikaningsih, D.; Shih, Y.-J.; Huang, Y.-H. Boron removal from boric acid wastewater by electrocoagulation using aluminum as sacrificial anode. *Sustain. Environ. Res.* 2016, 26, 150–155.
- [47] Cañizares, P.; Carmona, M.; Lobato, J.; Martínez, F.; Rodrigo, M.A. Electrodissolution of Aluminum Electrodes in Electrocoagulation Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 4178–4185.
- [48] Fajardo, A.S.; Rodrigues, R.F.; Martins, R.C.; Castro, L.M.; Quinta-Ferreira, R.M. Phenolic wastewaters treatment by electrocoagulation process using Zn anode. *Chem. Eng. J.* 2015, 275, 331–341.
- [49] Picard, T.; Cathalifaud-Feuillade, G.; Mazet, M.; Vandesteendam, C. Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes. *J. Environ. Monit.* 2000, 2, 77–80.
- [50] Ates, N.; Kitis, M.; Yetis, U. Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA—Correlations with SUVA and differential UV spectroscopy. *Water Res.* 2007, 41, 4139–4148.
- [51] Chellam, S.; Sari, M.A. Aluminum electrocoagulation as pretreatment during microfiltration of surface water containing NOM: A review of fouling, NOM, DBP, and virus control. *J. Hazard. Mater.* 2016, 304, 490–501.
- [52] Pino, M.; Chacón, J.; Fatás, E.; Ocón, P. Performance of commercial aluminium alloys as anodes in gelled electrolyte aluminium-air batteries. *J. Power Sources* 2015, 299, 195–201.
- [53] He, C.-C.; Hu, C.-Y.; Lo, S.-L. Evaluation of sono-electrocoagulation for the removal of Reactive Blue 19 passive film removed by ultrasound. *Sep. Purif. Technol.* 2016, 165, 107–113.
- [54] Hua, G.; Reckhow, D.A.; Abusallout, I. Correlation between SUVA and DBP formation during chlorination and chloramination of NOM fractions from different sources. *Chemosphere* 2015, 130, 82–89.
- [55] Ulu, F.; Barı̇sçı̇, S.; Kobya, M.; Sillanpää, M. An evaluation on different origins of natural organic matters using various anodes by electrocoagulation. *Chemosphere* 2015, 125, 108–114.
- [56] Mohora, E.; Rončević, S.; Agbaba, J.; Tubić, A.; Mitić, M.; Klačnja, M.; Dalmacija, B. Removal of arsenic from groundwater rich in natural organic matter (NOM) by continuous electrocoagulation/flocculation (ECF). *Sep. Purif. Technol.* 2014, 136, 150–156.
- [57] Bani-Melhem, K.; Smith, E. Grey water treatment by a continuous process of an electrocoagulation unit and a submerged membrane bioreactor system. *Chem. Eng. J.* 2012,

- 198–199, 201–210.
- [58] Ensano, B.M.B.; Borea, L.; Naddeo, V.; Belgiorno, V.; de Luna, M.D.G.; Ballesteros, F.C.J. Combination of Electrochemical Processes with Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment and Fouling Control: A Review. *Wastewater Manag.* 2016, 57.
 - [59] Wei, V.; Oleszkiewicz, J.A.; Elektorowicz, M. Nutrient removal in an electrically enhanced membrane bioreactor. *Water Sci. Technol.* 2009, 60, 3159–3163.
 - [60] Wei, V.; Elektorowicz, M.; Oleszkiewicz, J.A. Electrically enhanced MBR system for total nutrient removal in remote northern applications. *Water Sci. Technol.* 2012, 65, 737–742.
 - [61] Kim, H.-G.; Jang, H.-N.; Kim, H.-M.; Lee, D.-S.; Chung, T.-H. Effect of an electro phosphorous removal process on phosphorous removal and membrane permeability in a pilot-scale MBR. *Desalination* 2010, 250, 629–633.
 - [62] Cañizares, P.; Martínez, F.; Jiménez, C.; Lobato, J.; Rodrigo, M.A. Coagulation and Electrocoagulation of Wastes Polluted with Dyes. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 6418–6424.
 - [63] Phan, H.V.; Hai, F.I.; McDonald, J.A.; Khan, S.J.; Zhang, R.; Price, W.E.; Broeckmann, A.; Nghiem, L.D. Nutrient and trace organic contaminant removal from wastewater of a resort town: Comparison between a pilot and a full scale membrane bioreactor. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2015, 102, 40–48.
 - [64] Nghiem, L.D.; Schäfer, A.I.; Elimelech, M. Role of electrostatic interactions in the retention of pharmaceutically active contaminants by a loose nanofiltration membrane. *J. Membr. Sci.* 2006, 286, 52–59.
 - [65] Goddard, A.F.; Jessa, M.J.; Barrett, D.A.; Shaw, P.N.; Idström, J.P.; Cederberg, C.; Spiller, R.C. Effect of omeprazole on the distribution of metronidazole, amoxicillin, and clarithromycin in human gastric juice. *Gastroenterology* 1996, 111, 358–367.
 - [66] Putra, E.K.; Pranowo, R.; Sunarso, J.; Indraswati, N.; Ismadji, S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Res.* 2009, 43, 2419–2430.
 - [67] Antunes, M.; Esteves, V.I.; Guégan, R.; Crespo, J.S.; Fernandes, A.N.; Giovanela, M. Removal of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chem. Eng. J.* 2012, 192, 114–121.
 - [68] Khazrajy, O. Adsorption of Ciprofloxacin Hydrochloride from Aqueous Solution by Iraqi Porcelaine Adsorbent. *ResearchGate* 2014, 17, 41–49.
 - [69] Kabdaşlı, I.; Arslan-Alaton, I.; Ölmez-Hancı, T.; Tünay, O. Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: A critical review. *Environ. Technol. Rev.* 2012, 1, 2–45.
 - [70] Benny Marie B. Ensano, Laura Borea, Vincenzo Naddeo, Vincenzo Belgiorno, Mark Daniel G. de Luna and Florencio C. Ballesteros Jr., Removal of Pharmaceuticals from Wastewater by Intermittent Electrocoagulation, *Water Res.* 2017, licensee MDPI, Basel, Switzerland.

ADRESA AUTORKY

Ing. Alexandra SKOKANOVÁ

Homolova 21, 84102 Bratislava. Slovenská republika

e-mail: sasa.skokanova@centrum.sk

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.