



UNIVERSITAT DE BARCELONA

Facultat de Química

DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA

Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient

**ELECTROCHEMICAL ADVANCED OXIDATION PROCESSES
FOR THE REMOVAL OF THE DRUGS
PARACETAMOL, CLOFIBRIC ACID AND CHLOROPHENE
FROM WATERS**

DOCTORAL THESIS

Ignacio SIRÉS SADORNIL

Barcelona, november 2006



Programa de doctorat de Tecnologia de Materials

Química Física, bienni 2002-2004

**ELECTROCHEMICAL ADVANCED OXIDATION PROCESSES
FOR THE REMOVAL OF THE DRUGS
PARACETAMOL, CLOFIBRIC ACID AND CHLOROPHENE
FROM WATERS**

Tesi que presenta **Ignacio SIRÉS SADORNIL**
per optar al títol de Doctor per la Universitat de Barcelona

Directors de la Tesi:

Dr. **José Antonio GARRIDO PONCE**
Professor Titular de Química Física
Universitat de Barcelona

Dra. **Rosa María P. RODRÍGUEZ GONZÁLEZ**
Professora Titular de Química Física
Universitat de Barcelona

Barcelona, novembre de dos mil sis

José Antonio GARRIDO PONCE i **Rosa María P. RODRÍGUEZ GONZÁLEZ**,
Professors Titulars de Química Física de la Facultat de Química de la Universitat de
Barcelona,

CERTIFIQUEN

Que el present treball d'investigació, que porta per títol *Electrochemical Advanced Oxidation Processes for the Removal of the Drugs Paracetamol, Clofibrilic Acid and Chlorophene from Waters*, constitueix la memòria que presenta el Sr. **Ignacio SIRÉS SADORNIL** per tal d'assolir el grau de Doctor en Química, i ha estat realitzat en el marc del programa de doctorat "Tecnologia de Materials" (bienni 2002-2004), en el Laboratori d'Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient del Departament de Química Física de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona, sota la nostra direcció.

I per tal de deixar-ne constància, signem el present certificat, a novembre de dos mil
sis.

Dr. José Antonio GARRIDO PONCE
Professor Titular de Química Física
Universitat de Barcelona

Dra. Rosa María P. RODRÍGUEZ GONZÁLEZ
Professora Titular de Química Física
Universitat de Barcelona

Roda de afiar, a lúa. As estreliñas,
faíscas.
De tanto afiar a noite, Noso Señor fixo
o día.

(EMILIO ÁLVAREZ BLÁZQUEZ, Carro das estrelas)

De nosaltres depèn que el pas del temps no malmeti els senyals
que hi ha escrits a les pedres,
i que l'hoste que els anys anuncien no trobi la casa abandonada,
i trista, i fosca.

MIQUEL MARTÍ I POL

...de vegades no sabia
si estava treballant, o complint condemna

FRANCISCO GONZÁLEZ LEDESMA

Den Doktor werde ich hingegen nicht machen,
da mir das doch wenig hilft
und die ganze Komödie
mir langweilig geworden ist.

(ALBERT EINSTEIN, 1903)

Donna non vidi mai
Simile a questa
A dirli : io t'amo,
A nuova vita l'alma mia si desta.

(PUCCINI, Donna non vidi mai)




ÍNDEX / INDEX


PART A –ASPECTES PRELIMINARS / PRELIMINARY ISSUES–

0. Acrònims / Acronyms	7
1. Pròleg / Preface	11
2. Situació i Motivació / Overall state and Motivation	17
3. Objectius / Objectives	21
4. Problemàtica: Presència de fàrmacs en el medi ambient / Concern: Drugs in the environment	27
5. Tecnologies per al tractament d'aigües / Water remediation technologies	47
5.1. Tecnologies d'aïllament / Isolation technologies	51
5.2. Tecnologies de separació / Separation technologies	51
5.3. Tecnologies transformadores / Transformation technologies	53
5.3.1. Processos convencionals / Conventional processes	53
5.3.1.1. Mètodes clàssics d'oxidació química / Classical methods for chemical oxidation	54
5.3.1.2. Mètodes biològics / Biological methods	57
5.3.1.3. Incineració / Incineration	57
5.3.1.4. Tecnologies de plasma / Plasma technologies	58

5.3.2. Processos d'Oxidació Avançada	
/ <i>Advanced Oxidation Processes (AOPs)</i>	59
5.3.2.1. AOPs basats en H ₂ O ₂ / <i>H₂O₂-based AOPs</i>	62
5.3.2.2. AOPs basats en O ₃ / <i>O₃-based AOPs</i>	75
5.3.2.3. Fotocatàlisi / <i>Photocatalysis</i>	80
5.3.2.4. Processos d'Oxidació Humida / <i>Hot AOPs</i>	83
5.3.2.5. Tecnologies d'ultrasons / <i>Ultrasound technologies</i>	87
5.3.2.6. Altres AOPs / <i>Other AOPs</i>	88
5.3.3. Processos Electroquímics d'Oxidació	
/ <i>Electrochemical Oxidation Processes (EOPs)</i>	89
5.3.3.1. Processos electroquímics clàssics	
/ <i>Classical electrochemical processes</i>	90
5.3.3.2. Oxidació anòdica	
/ <i>Anodic oxidation (AO)</i>	91
5.3.3.3. Processos Electroquímics d'Oxidació Avançada	
/ <i>Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs)</i>	97
6. Part experimental / <i>Experimental section</i>	107
6.1. Sistema experimental / <i>Experimental setup</i>	107
6.2. Elèctrodes base C / <i>C-based electrodes</i>	115
6.2.1. Ànode de diamant dopat amb bor / <i>Boron-doped diamond anode (BDD)</i>	118
6.2.2. Càtode de difusió d'oxigen / <i>O₂-diffusion cathode</i>	126
6.2.3. Càtode de feltre de carbó / <i>Carbon-felt cathode</i>	128
6.3. Procediments analítics / <i>Analytical procedures</i>	129
6.4. Metodologia / <i>Description of the methodology</i>	149

PART B –RESULTATS I DISCUSSIÓ / RESULTS AND DISCUSSION–

7. Destrucció d'un fàrmac antiinflamatori no esteroídic: Paracetamol	
<i>/ Destruction of a non-steroidal antiinflammatory drug: Paracetamol</i>	151
7.1. Característiques del paracetamol / <i>Characteristics of paracetamol</i>	153
7.2. Tractament mitjançant electro-Fenton i fotoelectro-Fenton	
<i>/ Treatment by electro-Fenton and photoelectro-Fenton</i>	159
7.2.1. Finalitat del treball / <i>Aim of the work</i>	159
 Article 1 / Paper 1 :	
<i>Paracetamol mineralization by advanced electrochemical oxidation processes for wastewater treatment</i>	165
 Article 2 / Paper 2 :	
<i>Electrochemical degradation of paracetamol from water by catalytic action of Fe²⁺, Cu²⁺, and UVA light on electrogenerated hydrogen peroxide</i>	169
7.2.2. Resultats i Discussió / <i>Results and Discussion</i>	179
7.3. Tractament mitjançant oxidació anòdica	
<i>/ Treatment by anodic oxidation</i>	185
7.3.1. Finalitat del treball / <i>Aim of the work</i>	185
 Article 3 / Paper 3 :	
<i>Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode</i>	189
7.3.2. Resultats i Discussió / <i>Results and Discussion</i>	197

8. Destrucció d'un metabòlit actiu de fàrmacs reguladors de lípids en sang: Àcid Clofíbric	
<i>/ Destruction of a blood lipid regulator agent: Clofibrinic Acid</i>	205
8.1. Característiques de l'àcid clofíbric / <i>Characteristics of clofibrinic acid</i>	207
8.2. Tractament mitjançant oxidació anòdica	
<i>/ Treatment by anodic oxidation</i>	211
8.2.1. Finalitat del treball / <i>Aim of the work</i>	211
 Article 4 / Paper 4 :	
<i>Electrochemical degradation of clofibrinic acid in water by anodic oxidation: Comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes</i>	215
8.2.2. Resultats i Discussió / <i>Results and Discussion</i>	227
8.3. Tractament mitjançant electro-Fenton i fotoelectro-Fenton	
<i>/ Treatment by electro-Fenton and photoelectro-Fenton</i>	237
8.3.1. Finalitat del treball / <i>Aim of the work</i>	237
 Article 5 / Paper 5 :	
<i>Degradation of clofibrinic acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton</i>	241
 Article 6 / Paper 6 :	
<i>Mineralization of clofibrinic acid by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode and Fe²⁺ and UVA light as catalysts</i>	251
8.3.2. Resultats i Discussió / <i>Results and Discussion</i>	285

9. Destrucció d'un fàrmac antimicrobial: Clorofè	
<i>/ Destruction of an antimicrobial drug: Chlorophene</i>	301
9.1. Característiques del clorofè / <i>Characteristics of chlorophene</i>	303
9.2. Tractament mitjançant electro-Fenton / <i>Treatment by electro-Fenton</i>	307
9.2.1. Finalitat del treball / <i>Aim of the work</i>	307
✚ Article 7 / Paper 7 :	
<i>Catalytic behavior of the Fe³⁺/Fe²⁺ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene</i>	311
9.2.2. Resultats i Discussió / <i>Results and Discussion</i>	355
10. Summary and General Conclusions	363
11. Resum i Conclusions Generals	369
 <u>PART C –REFERÈNCIES / REFERENCES–</u>	
12. Referències / References	377