

Advanced oxidation processes applied to mineralize paracetamol, chloroxylenol, ibuprofen and diclofenac in aqueous medium

Mètodes d'oxidació avançada aplicats a la mineralització del paracetamol, cloroxilenol, ibuprofè i diclofenac en medi aquós

Marcel Skoumal i Canals

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tesisenxarxa.net) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tesisenxarxa.net) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

**ADVANCED OXIDATION PROCESSES APPLIED TO MINERALIZE
PARACETAMOL, CHLOROXYLENOL, IBUPROFEN AND DICLOFENAC
IN AQUEOUS MEDIUM**

Doctoral Dissertation

Marcel Skoumal i Canals

Universitat de Barcelona

Departament de Química Física



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Laboratori d'Electroquímica de
Materials i del Medi Ambient

7 CONCLUSIONS

7 Conclusions

Both AOPs based on ozone and tested EAOPs have proven to be effective in order to eliminate the studied pharmaceutical compounds as well as most of their degradation intermediates and to convert most of the organic matter into CO₂ and inorganic ions.

The obtained results allowed to arrive at the following conclusions:

- 1 The ozone flow supplied to the treated dissolution does not have an influence on neither the mineralization rate nor the attained mineralization extent at the end of the treatment because the ozone dissolution process and the low solubility of ozone limit the concentration of this oxidant in the treated solutions.
- 2 Variations of 10 degrees in temperature do not cause any variation in the mineralization of paracetamol solutions.
- 3 pH 3 is the optimal value for ozonation treatments in the presence of catalysts, since Fenton reaction, responsible for the generation of a big fraction of •OH radicals, is favoured at pHs around this value.
- 4 Direct ozonation (O₃ treatment) only leads to 39% mineralization of paracetamol. The dissolved ozone quickly removes paracetamol and its aromatic degradation intermediates (hydroquinone and *p*-benzoquinone), but is inefficient to degrade aliphatic carboxylic intermediates, especially oxalic and oxamic acids.
- 5 The addition of catalysts such as Cu²⁺ and especially Fe²⁺ together with the introduction of a UVA radiation source to the system allows several processes to take place (especially Fenton and photo-Fenton reactions), which lead to the generation of •OH radicals and also causes the photolysis of complexes formed between paracetamol degradation intermediates and Fe³⁺ ions. The formation of •OH radicals accounts for the elimination of

almost all of aliphatic carboxylic acids. Oxalic acid, one of most persistent paracetamol degradation intermediates, forms complexes with Fe^{3+} , which undergo a photodecarboxylation if UVA radiation is supplied. These processes account for the almost complete mineralization reached under the $\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}/\text{UVA}$ treatment.

- 6 EAOPs based on the BDD anode display higher degradation rates and a larger attained mineralization extent for chloroxylenol, ibuprofen and their intermediates than those EAOPs based on the Pt anode. This is due to the higher reactivity of $\bullet\text{OH}$ radicals physisorbed on the BDD surface than that of the chemisorbed $\bullet\text{OH}$ radicals at the Pt anode.
- 7 For the EAOPs in which the presence of $\bullet\text{OH}$ radicals is concentrated on the anodic surface (methods based on the stainless steel cathode), chloroxylenol, ibuprofen and their aromatic degradation intermediates undergo a slow degradation and stay in solution for hours. In contrast, under the EAOPs based on the oxygen diffusion cathode, where $\bullet\text{OH}$ radicals also are homogeneously generated in the bulk solution by Fenton and photo-Fenton processes, these PPCPs and their aromatic degradation intermediates are quickly destroyed within minutes.
- 8 The EAOPs based on the oxygen diffusion cathode and the supply of UVA radiation, especially solar, display the highest degradation rates for PPCPs chloroxylenol, ibuprofen and their intermediates. These methods also display the highest mineralization extents within a shorter time thanks to the regeneration of Fe^{2+} ions, which takes place within the photo-Fenton reaction, and to the photodecarboxylation of Fe^{3+} complexes with oxalic and other carboxylic acid intermediates.
- 9 The low solubility of diclofenac at acidic pH does not allow the application of electro-Fenton methods for its treatment. Niobium-based mesh BDD (NbMBDD) electrode assemblies with a Nafion[®] membrane, working at pH 6, are used instead. EAOPs based on these assemblies are less efficient for mineralization than the electrodic configurations consisting of a BDD anode and a stainless steel cathode, from which we deduce that the ability to generate $\bullet\text{OH}$ radicals by the NbMBDD BDD anode is lower than that of the silicon-based BDD anode

- 10 EAOPs based on the NbMBDD anode generally show higher degradation rates and larger mineralization extents for diclofenac and its intermediates than those EAOPs based on the Pt anode. This is again due to the higher reactivity of $\bullet\text{OH}$ radicals physisorbed on the BDD surface than that of the chemisorbed $\bullet\text{OH}$ radicals on the platinum surface.
- 11 The treatment consisting on an assembly of two niobium-based mesh electrodes with a Nafion[®] membrane between them, which works as a solid polymer electrolyte applied to diclofenac solutions in the absence of background electrolyte generates significant amounts of ozone. Moreover, it leads to a much faster elimination of diclofenac and its aromatic degradation intermediates than that under a treatment consisting of a silicon-based BDD anode and a stainless steel cathode, which is explained by the fast elimination of such compounds in the presence of ozone.

8 RESUM I CONCLUSIONS

Els fàrmacs i els principis actius dels productes d'higiene personal (PPCPs) comprenen un amplíssim rang de productes que durant les darreres dècades ha rebut una relativament escassa atenció en quant a termes de potencialitat de contaminació aquàtica.

Els PPCPs comprenen des de fàrmacs utilitzats en medicina humana i veterinària fins a principis actius de productes d'ús domèstic tan variats com desinfectants tòpics, xampús i gels de bany, fragàncies i tot tipus de productes cosmètics.

Milers de tones de substàncies farmacològicament actives s'utilitzen anualment per tractar malalties de tipologies molt diverses, alleujar-ne el dolor o suavitzar-ne processos febrils derivats. També són àmpliament emprades per controlar la natalitat o per afrontar l'estrès de la vida moderna. La cria d'animals (ramaderia, avicultura, piscicultura) porta també associat un gran consum de PPCPs: antibiòtics, additius alimentaris, hormones i parasiticides s'administren al bestiar, les aus i els peixos de piscifactoria. Per altra banda, la demanda creixent de productes amb l'etiqueta de beneficiosos per a la salut ha disparat el consum de suplementes dietètics amb formulacions que sovint contenen hormones i altre espècies que presenten acció antimicrobiana, antisèptica o neuroquímica.

Els PPCPs es subdivideixen en tres grans grups:

I) *Productes farmacèutics.* Productes químics presents a les formulacions de medicaments pel tractament de malalties (tant per la seva cura com per la seva mitigació). També s'hi inclouen productes químics que redueixen la probabilitat de desenvolupar una malaltia, com els quimiopreventius, o aquells que estimulen el funcionament de l'organisme tant en humans com en animals, com esteroides i EDCs (Endocrine Disrupting Chemicals o pertorbadors endocrins). Altres tipus de productes farmacèutics són els agents de diagnòstic (medis de contrast de raigs X), drogues d'ús recreatiu o fàrmacs d'ús veterinari.

II) *Productes d'higiene i cura personal.* Inclouen cosmètics (esprais pels cabells, locions corporals, preparats d'anti-envelliment de la pell, agents apantallants del sol), fragàncies, sabons, detergents i agents desinfectants.

III) *Productes nutracèutics.* Productes químics bioactius que es troben en suplementes dietètics. Sol tractar-se de vitamines o extractes d'herbes, però sovint contenen substàncies neuroquímiques i hormones.

Si bé és cert que la presència d'aquests compostos al medi ambient ja s'havia mencionat a la literatura científica, la importància d'aquest fet va passar desapercebuda, possiblement perquè la regulació internacional de fàrmacs estava dirigida per agències sanitàries que habitualment tenien un grau d'experiència limitat en matèria ambiental. Tradicionalment els fàrmacs eren rarament vistos com a contaminants ambientals potencials un cop excretats pel consumidor.

Anys després de sonar les alarmes sobre la presència de traces dels Productes Farmacèutics i Productes d'Higiene Personal tant al medi aquàtic com a l'aigua destinada al consum humà, l'abocament de PPCPs al medi ambient es troba regulat. Malgrat tot, aquests compostos sobreviuen sovint als tractaments aplicats a les estacions depuradores d'aigües residuals (EDAR) i s'incorporen als sistemes aquàtics a través de les aigües sortints d'aquestes plantes. Actualment, els PPCPs són considerats contaminants emergents del medi ambient.

El fet que aquests productes es detectin a les aigües constitueix un motiu de preocupació, ja que la seva presència i persistència no només als ecosistemes aquàtics, sinó també a l'aigua destinada al consum humà pot desencadenar variacions inicialment imperceptibles tant a la fauna aquàtica com als éssers humans que consumeixen aquesta aigua. Aquestes variacions subtils podrien portar més tard a efectes irreversibles.

Mentre que els fluxos de pesticides en aigües són més esporàdics i presenten una major heterogeneïtat espacial, concentrant-se majoritàriament vora les zones de cultiu, els PPCPs es troben homogèniament distribuïts, ja que s'introdueixen constantment al medi vora les zones habitades o visitades per humans. D'aquesta manera, l'exposició als PPCPs del medi té un caràcter crònic d'efectes encara no coneguts.

Durant els darrers anys, els mètodes d'oxidació avançada (AOPs) han esdevingut una de les tecnologies més interessants pel tractament de contaminants orgànics resistents a les tecnologies convencionals d'eliminació de contaminants. Considerats la tecnologia de tractament d'aigües del segle XXI, aquests mètodes es basen en l'activitat del radical hidroxil, $\bullet\text{OH}$, una espècie amb un gran poder oxidant, la qual es genera in situ i és capaç de degradar compostos orgànics.

Els AOPs són especialment apropiats pel tractament d'efluents que contenen materials tòxics i/o refractaris no biodegradables. Per altra banda, els AOPs són considerats nets i ecològicament segurs per a la degradació de productes orgànics, ja que la reducció dels propis radicals hidroxil no porta associada la generació de cap espècie contaminant. La generació de

radicals hidroxil com a conseqüència d'una reacció electròdica és el fonament dels EAOPs (mètodes electroquímics d'oxidació avançada).

En aquest treball, s'estudia l'eliminació mitjançant AOPs i EAOPs de quatre PPCPs: el paracetamol, el cloroxilenol, l'ibuprofè i el diclofenac.

El paracetamol figura entre els analgèsics i antipirètics més utilitzats a nivell domèstic. És adquirible sense necessitat de recepta mèdica en un ampli ventall de formulacions que van des dels comprimits efervescents fins als preparats orals, passant pels supositoris. Aquest ampli ús ha portat la seva presència a sistemes fluvials i a depuradores arreu del món. Paral·lelament, la incertesa pel què fa al seu efecte crònic sobre la fauna aquàtica segueix essent una incògnita. El paracetamol s'ha detectat en cursos fluvials d'arreu d'Europa en concentracions de l'ordre de ng L^{-1} a mg L^{-1} , i a Catalunya s'ha detectat en efluents de plantes depuradores a concentracions que oscil·len entre els 20 i 60 ng L^{-1} , la qual cosa confirma el fet que aquest fàrmac no sempre s'elimina completament a les plantes de tractament d'aigües.

El cloroxilenol és un agent amb activitat antimicrobiana d'acció ràpida, fet pel qual s'empra extensivament com a desinfectant. Aquest biocida també té una presència molt important a la indústria, on s'utilitza com a component indispensable de líquids refrigerants per evitar-hi la proliferació de microorganismes. S'ha demostrat la toxicitat del cloroxilenol, especialment per a espècies aquàtiques. Per altra banda, la seva acció biocida contra bacteris combinada amb l'ús extensiu que se'n fa pot ocasionar la formació d'espècies bacterianes resistents. El cloroxilenol ja ha estat detectat en afluents de plantes de tractament d'aigües residuals als Estats Units i en estuaris del Regne Unit.

L'ibuprofè és un dels AINE més utilitzats a escala mundial. El seu amplísim rang d'aplicacions, la seva elevada dosi terapèutica (d'entre 600-1200 mg/dia) i el fet que s'excreti en un grau elevat (70 – 80%) sota la forma d'espècies poc modificades, fa de l'ibuprofè un dels fàrmacs més susceptibles de ser transportats a través de les aigües residuals als cursos fluvials i als ecosistemes aquàtics. La seva presència en rius de Catalunya s'ha documentat en concentracions de l'ordre de ng L^{-1} (18 ng L^{-1} al riu Ebre i 14 ng L^{-1} al riu Ter). Certs estudis mostren que la seva introducció a l'aigua pot inhibir el creixement d'espècies bacterianes i estimular el creixement d'altres.

El diclofenac és un AINE que s'utilitza en un rang molt ampli de patologies que porten associat dolor i inflamació. A les depuradores de Catalunya, aquest antiinflamatori no pateix una eliminació completa, fet que certifiquen les concentracions d'entre $0,14 - 2,2 \mu\text{g L}^{-1}$

detectades als efluent d'aquestes plantes, els quals són abocats al medi aquàtic. A l'Índia i al Paquistán, el diclofenac ha estat el causant de la desaparició d'una fracció molt important dels voltors de la zona, fet que ha provocat un augment de la població de rates, importants portadores de malalties.

En aquesta tesi s'ha portat a terme els AOPs i EAOPs dirigits a l'eliminació d'aquests quatre fàrmacs s'han portat a terme en cel·les termostatitzades de 100 mL de capacitat. S'ha avaluat el grau de mineralització de les dissolucions tractades s'ha avaluat mitjançant la mesura del seu contingut en carboni orgànic total (TOC) i s'ha seguit la concentració dels fàrmacs i dels seus intermedis, tant aromàtics, com àcids alifàtics o espècies iòniques mitjançant HPLC en fase invertida, d'exclusió iònica o de bescanvi iònic, segons l'anàlisi a seguir.

S'ha estudiat la mineralització del paracetamol emprant diversos AOPs basats en l'ozó, el qual s'ha subministrat a un cabal d'1 g h⁻¹ (mesurat mitjançant iodometries).

S'ha tractat dissolucions de 157 mg L⁻¹ de paracetamol (corresponents a 100 mg L⁻¹ de TOC), a 25.0 °C i a pH 3:

| | |
|--|--|
| O ₃ | ozonització sense catàlisi |
| O ₃ /Fe ²⁺ | ozonització catalitzada amb 1 mM Fe ²⁺ |
| O ₃ /Cu ²⁺ | ozonització catalitzada amb 0,25 mM Cu ²⁺ |
| O ₃ /UVA | ozonització fotoassistida |
| O ₃ /Fe ²⁺ /UVA | ozonització fotoassistida catalitzada amb 1 mM Fe ²⁺ |
| O ₃ /Cu ²⁺ /UVA | ozonització fotoassistida catalitzada amb 0,25 mM Cu ²⁺ |
| O ₃ /Fe ²⁺ ,Cu ²⁺ /UVA | ozonització fotoassistida catalitzada amb 1 mM Fe ²⁺ i 0,25 mM Cu ²⁺ |
| O ₃ /Fe ²⁺ ,Cu ²⁺ /H ₂ O ₂ /UVA | ozonització fotoassistida catalitzada amb 1 mM Fe ²⁺ , 0,25 mM Cu ²⁺ i en presència de 22 mM H ₂ O ₂ |

Amb el tractament d'ozonització directa (O₃ sense catàlisi) s'obté una mineralització molt pobre (39%). L'addició de catalitzadors Fe²⁺ i Cu²⁺ n'augmenta només lleugerament el grau de mineralització (51% per a O₃/Fe²⁺ i 48% per a O₃/Cu²⁺), mentre que l'assistència de radiació UVA (O₃/UVA), porta a una mineralització lenta, però persistent que assoleix el 96% al

cap de 4 hores. Els tractaments més interessants són els que combinen la catàlisi dels ions Fe^{2+} i Cu^{2+} amb l'assistència de radiació UVA, pels quals s'assoleixen nivells de mineralització propers al del tractament O_3/UVA (91% per a $\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}/\text{UVA}$ i 93% per a $\text{O}_3/\text{Fe}^{2+},\text{Cu}^{2+}/\text{UVA}$) i descensos molt més ràpids de la concentració de TOC durant les primeres hores.

El paracetamol desapareix de la dissolució al cap de 5 minuts per a tots els tractaments d'ozonització, i la irradiació amb llum UVA i l'addició de Fe^{2+} n'accelera la destrucció, tal com mostren les constants cinètiques de pseudo-primer ordre per a la degradació del paracetamol sota els tractaments O_3 , O_3/UVA i $\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}/\text{UVA}$: $1,2 \cdot 10^{-2}$; $1,7 \cdot 10^{-2}$ i $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivament.

Per a la mineralització del paracetamol es va detectar dos productes aromàtics de degradació, la hidroquinona i la *p*-benzoquinona, que de la mateixa manera que el paracetamol desapareixen al cap de pocs minuts de tractament.

La destrucció del paracetamol i dels seus intermedis aromàtics de degradació porta a la formació d'àcids carboxílics alifàtics com els àcids glicòlic, tartrònic, maleic, glioxílic, cetomalònic, oxàlic i oxàmic, la majoria dels quals romanen només els primers minuts de tractament a la dissolució. En canvi, els àcids oxàlic i oxàmic perduren diverses hores al medi. L'eliminació d'aquests àcids ve donada per la seva formació de complexos amb els ions Fe^{3+} i Cu^{2+} . Un cop formats, els oxalatocomplexos amb Fe^{3+} són fàcilment fotolitzats i pateixen una descarboxilació mentre que els complexos de Cu^{2+} i àcid oxàmic són fàcilment oxidables davant l' O_3 .

S'ha estudiat la destrucció del cloroxilenol, l'ibuprofè i el diclofenac mitjançant EAOPs en els que es compara l'eficiència dels ànodes de BDD (a la superfície dels quals es generen radicals hidroxil fisisorbts molt reactius) amb la de l'ànode de platí i la del càtode d'acer inoxidable, amb la del càtode de difusió d'oxigen (al qual es genera H_2O_2).

Els diversos EAOPs emprats es descriuen breument a continuació:

| | |
|---------|--|
| Pt-AO: | Oxidació anòdica basada en platí; càtode d'acer inoxidable (AISI 304) acoblat amb un ànode de platí. |
| BDD-AO: | Oxidació anòdica basada en BDD; càtode d'acer inoxidable acoblat amb un ànode de BDD. |

| | |
|--------------|---|
| Pt-EF: | Platí-electro-Fenton. Càtode de difusió d'oxigen acoblat a un ànode de platí. La dissolució de tots els mètodes electro-Fenton conté 1 mM de Fe^{2+} . Quan a aquest tractament s'hi subministra radiació UVA, el mètode es designa Pt-PEF (platí-fotoelectro-Fenton). |
| BDD-EF: | BDD-electro-Fenton. Càtode de difusió d'oxigen acoblat a un ànode de BDD. Si se li afegeix radiació UVA, el mètode passa a designar-se BDD-PEF (BDD fotoelectro-Fenton). |
| NbBDD/NbBDD: | Dos elèctrodes basats en niobi amb estructura enreixada i amb un dipòsit de BDD a la superfície. Aquests elèctrodes estan assamblats. Quan entre ells s'afegeix una membrana de Nafion [®] que actua com a electròlit polimèric sòlid (SPE), el mètode s'anomena NbBDD/SPE/NbBDD. Quan aquest mateix mètode s'aplica en absència d'electròlit de fons (Na_2SO_4) el tractament passa a designar-se NbBDD/SPE/NbBDD-NS. |

En dissolucions de 100 mg L^{-1} de cloroxilenol a pH 3, i que contenen $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, aquest només es degrada en un 31% al cap de 6 hores d'electròlisi a 33 mA cm^{-2} amb el tractament Pt-AO mentre que amb la utilització d'un ànode de BDD (tractament BDD-AO) el grau de mineralització puja al 93%. Els mètodes electro-Fenton presenten tots ells velocitats inicials de mineralització elevades gràcies a la producció de radicals hidroxil al si de la dissolució, fruit de la reacció de Fenton entre el Fe^{2+} de la dissolució i el peròxid d'hidrogen generat al càtode de difusió d'oxigen. Pels mètodes electro-Fenton, la utilització de l'ànode de BDD i l'aplicació de radiació UVA a la dissolució condueixen als màxims valors assolits de mineralització (98% de mineralització amb el tractament BDD-PEF).

El cloroxilenol triga més d'11 hores a desaparèixer de la dissolució quan és sotmès al tractament Pt-AO a 33 mA cm^{-2} , mentre que substituint l'ànode de platí pel de BDD, el biocida desapareix després de només 7 hores (tractament BDD-AO). A major densitat de corrent aplicada el cloroxilenol desapareix abans, al cap de només 4 hores (a 100 mA cm^{-2}) o a les 3 hores (a 150 mA cm^{-2}). Tanmateix, l'eliminació més ràpida del cloroxilenol s'aconsegueix amb els mètodes electro-Fenton sota els quals el desinfectant és eliminat abans de 20 minuts d'electròlisi a 33 mA cm^{-2} . Com en la velocitat de mineralització, l'ús de BDD i la irradiació amb llum UVA als mètodes electro-Fenton produeix una eliminació més ràpida del cloroxilenol, tal

com mostren les constants cinètiques de pseudo-primer ordre per a la desaparició del biocida, que creixen en el sentit Pt-EF < BDD-EF < Pt-PEF < BDD-PEF ($6,2 \cdot 10^{-3}$; $6,3 \cdot 10^{-3}$; $6,4 \cdot 10^{-3}$ i $6,9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectivament).

Als experiments de mineralització del cloroxilenol es va detectar diversos intermedis aromàtics com la 2,6-dimetilhidroquinona, la 2,6-dimetil-*p*-benzoquinona i la 3,5-dimetil-2-hidroxi-*p*-benzoquinona. D'aquests, la 2,6-dimetil-*p*-benzoquinona es va seguir per HPLC de fase invertida. Pel tractament Pt-AO, aquest aromàtic s'acumula al medi (vora un màxim de 40 mg L^{-1}) i perdura durant més de 15 hores d'electròlisi a 33 mA cm^{-2} en dissolució, mentre que pel tractament anòleg amb ànode de BDD (BDD-AO) no arriba als 5 mg L^{-1} i s'elimina totalment després de 8 hores de tractament. Pels mètodes electro-Fenton (Pt-EF, BDD-EF, Pt-PEF i BDD-PEF), en canvi, la 2,6-dimetil-*p*-benzoquinona s'elimina als 20 minuts de tractament després d'assolir concentracions màximes d'uns 8 mg L^{-1} .

S'ha detectat diferents àcids carboxílics alifàtics com intermedis de degradació del cloroxilenol. Aquests intermedis són els àcids pirúvic, oxàlic, acètic, maleic i cetomalònic. Pels àcids pirúvic, acètic i oxàlic s'ha estudiat pels mètodes electro-Fenton l'evolució de la seva concentració amb el temps. L'àcid pirúvic s'elimina en tots ells en una hora de tractament. L'àcid acètic, en canvi, necessita més de 4, 5 i 6 hores d'electròlisi sota els tractaments BDD-PEF, BDD-EF i Pt-PEF, respectivament, per ser eliminat en la seva major part, mentre que pel mètode electro-Fenton amb ànode de platí (Pt-EF) més de 20 mg L^{-1} d'aquest àcid romanen en dissolució al final del tractament. L'àcid oxàlic s'acumula al medi (vora 40 mg L^{-1}) quan el cloroxilenol es sotmet al tractament Pt-EF, mentre que sota el tractament BDD-EF es degrada només parcialment (menys de 30 mg L^{-1} al final de l'experiment). La irradiació amb llum UVA propicia la fotodescarboxilació dels complexos d'aquest àcid amb el Fe^{3+} de la dissolució portant a l'eliminació total d'aquest intermedi amb el mètode BDD-PEF.

Durant la mineralització del cloroxilenol també es formen clorurs com a resultat de l'alliberament de l'àtom de clor de la molècula del biocida. Pels tractaments Pt-EF i Pt-PEF, la ràpida destrucció del cloroxilenol i dels seus intermedis aromàtics de degradació porta a una ràpida generació d'uns 22 mg L^{-1} de Cl^{-} (el 100% de la conversió a partir del grup cloro del biocida). Pel mètode Pt-AO la concentració de Cl^{-} també arriba a aquest valor, tot i que de manera més lenta. Pels mètodes BDD-EF i BDD-PEF la concentració màxima acumulada de Cl^{-} és lleugerament menor ($18 - 20 \text{ mg L}^{-1}$) i pateix un fort descens (fins a poc més de 5 mg L^{-1}) explicat per l'oxidació del Cl^{-} a Cl_2 a la superfície de l'ànode de BDD. Finalment, pel tractament

BDD-AO, la lenta destrucció d'espècies aromàtiques, font de Cl^- lliure, i l'acció oxidant del BDD eviten l'acumulació d'aquest, que es manté per sota els 4 mg L^{-1} .

S'ha estudiat també l'electròlisi de l'ibuprofè en dissolucions de 41 mg L^{-1} d'aquest fàrmac, amb $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ a pH 3 i a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

La mineralització d'aquest biocida per oxidació anòdica amb ànode de platí (Pt-AO) a 33 mA cm^{-2} assoleix el 81% després de 6 hores d'electròlisi, mentre que emprant un ànode de BDD (tractament BDD-AO) la mineralització és quasi completa (96%). Els tractaments electro-Fenton sense assistència de llum UVA donen resultats poc satisfactoris de mineralització (58% per a Pt-EF i 81% per a BDD-EF) a causa de la formació de complexos entre Fe^{3+} i oxalat o altres possibles àcids, difícils d'oxidar. El subministrament de radiació ultraviolada puja el grau de mineralització al 83% pel tractament Pt-PEF i al 94% pel BDD-PEF, després de 6 hores de tractament. Quan la radiació UVA prové del sol, la major intensitat d'aquesta encara permet assolir un major grau de mineralització (88% i 92% per a Pt-SPEF i BDD-SPEF, respectivament, després de només 3 hores d'electròlisi).

L'ibuprofè necessita més de 4 hores per ser totalment eliminat pel tractament Pt-AO, mentre que el mètode anàleg amb l'ànode de BDD elimina la totalitat del fàrmac en la meitat de temps. S'ha calculat constants cinètiques de $2,67 \cdot 10^{-4}$ i $4,86 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ per a Pt-AO i BDD-AO, respectivament. Pels tractaments electro-Fenton, l'ibuprofè s'elimina en menys de 40 minuts (en menys de 20 minuts amb radiació solar). Com en el cas del cloroxilenol, les constants cinètiques de pseudo-ordre 1, obtingudes per a la degradació de l'ibuprofè, presenten valors més elevats pels mètodes basats en l'ànode de BDD i en presència de radiació UVA. En aquest cas, són ascendents en el sentit Pt-EF < BDD-EF < Pt-PEF < BDD-PEF: $1,9 \cdot 10^{-3}$; $2,0 \cdot 10^{-3}$; $2,1 \cdot 10^{-3}$ i $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectivament.

Durant la mineralització de l'ibuprofè s'ha detectat diversos intermedis aromàtics com l'àcid 2-(4-isobutylfenil)-2-hidroxiopropiònic, l'1-(1-hidroxietil)-4-isobutilbenzè, l'àcid 2-[4-(1-hidroxiisobutil)fenil]propiònic, la 4-isobutilacetofenona, el 4-etilbenzaldehyd i el 4-isobutilfenol. D'entre ells s'ha pogut realitzar el seguiment de la concentració de 4-isobutilacetofenona amb el temps. Aquest intermedi, com passa amb l'ibuprofè, s'elimina més ràpidament en el sentit EF < PEF < SPEF. Pels tractaments Pt-EF i BDD-EF, aquest intermedi assoleix uns $1,3 - 1,4 \text{ mg L}^{-1}$ de concentració màxima i desapareix als 50 – 60 minuts, mentre que pels tractaments Pt-PEF i BDD-PEF desapareix als 30 minuts d'electròlisi i ja als 25 minuts ha estat totalment degradat pels mètodes SPEF.

La degradació de l'ibuprofè també condueix a la formació de diversos àcids carboxílics alifàtics com el pirúvic, l'acètic, l'oxàlic i el fòrmic. L'àcid oxàlic, la degradació del qual ja només dona CO_2 , s'acumula pel tractament Pt-EF fins a atènyer $17,6 \text{ mg L}^{-1}$, mentre que amb el mètode BDD-EF experimenta un cert descens fins a quedar-se en $14,8 \text{ mg L}^{-1}$ al final del tractament, provant la capacitat oxidant dels radicals hidroxil adsorbits a la superfície de l'ànode de BDD. L'aplicació de la irradiació UVA fa possible la completa eliminació de l'àcid oxàlic pels mètodes Pt-PEF (a les 6 hores) i BDD-PEF (a les 5 hores) gràcies a la fotodescarboxilació dels oxalato-complexos de Fe^{3+} . Quan la radiació UVA prové del sol, de molta més intensitat que la de la làmpada de llum UVA, l'àcid oxàlic s'elimina en 75 i 60 minuts pels tractaments Pt-SPEF i BDD-SPEF, respectivament.

Finalment, s'ha estudiat la degradació de dissolucions de 100 mg L^{-1} de diclofenac de sodi en presència de $0,05 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ a pH 6.0 i $35,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

El mètode Pt-AO només porta a la mineralització de la meitat del diclofenac sòdic, mentre que el tractament BDD-AO en mineralitza més del 90%. La impossibilitat d'utilitzar els mètodes electro-Fenton davant de l'impediment de treballar a pH àcid donada la baixíssima solubilitat del diclofenac en aquestes condicions fa que s'adopti la implementació d'un nou tipus d'elèctrodes de BDD: enreixats i amb base de niobi.

La mineralització del diclofenac utilitzant tres mètodes basats en els elèctrodes de BDD amb base de niobi presenta resultats diversos. Pel tractament NbMBDD/SPE/NbMBDD s'obté una mineralització molt pobre (45%) fins i tot menor que utilitzant el tractament d'oxidació anòdica amb ànode de platí a causa de la membrana de Nafion[®], la qual provoca un important impediment als radicals $\bullet\text{OH}$ adsorbits a la superfície de l'ànode de NbMBDD per atacar el diclofenac dissolt. Pel tractament NbMBDD/NbMBDD l'absència d'aquesta membrana porta a un 72% de mineralització assolida al cap de 6 h d'electròlisi. Amb el tractament NbMBDD/SPE/NbMBDD-NS, malgrat que la membrana de Nafion[®] hi és present, s'assoleix el mateix grau de mineralització. L'absència d'electròlit de fons fa que la membrana de Nafion[®] actuï totalment com a electròlit polimèric sòlid (SPE) i en aquestes condicions s'afavoreix la generació d' O_3 , que oxida ràpidament les espècies aromàtiques provocant una baixada relativament important en el TOC.

Per a tots els mètodes testats, tret del NbMBDD/SPE/NbMBDD-NS, el diclofenac desapareixia totalment de la dissolució al cap de 6 hores d'electròlisi a 33 mA cm^{-2} . En canvi, amb l'aplicació d'aquest primer, l'antiinflamatori desapareix completament en només 2 hores

de tractament a causa de l'efecte de l'O₃, capaç de destruir ràpidament espècies aromàtiques. Aquesta concentració d'O₃ es va mesurar per a tots els tractaments i es va comprovar que la generació d'aquest oxidant al tractament NbMBDD/SPE/NbMBDD-NS almenys quadruplicava la dels altres EAOPs testats.

Durant els tractaments de mineralització del diclofenac es va detectar diversos intermedis aromàtics: 2,6-dicloroanilina, àcid 2-hidroxifenilacètic, àcid 2,5-dihidroxifenilacètic, 4-amino-3,5-diclorofenol i 2,6-diclorohidroquinona. L'evolució de la 2,6-dicloroanilina i la 2,6-diclorohidroquinona amb el temps es van seguir per HPLC de fase invertida. La 2,6-dicloroanilina es forma per a tots els tractaments en concentracions molt baixes, inferiors a 1 mg L⁻¹. La 2,6-diclorohidroquinona assoleix concentracions màximes més altes pels mètodes basats en l'ànode NbMBDD (per sobre de 15 mg L⁻¹ pel mètode NbMBDD/NbMBDD), tot i que pel mètode NbMBDD/SPE/NbMBDD-NS s'elimina totalment després de 3 hores d'electròlisi i d'haver assolit un màxim de 7 mg L⁻¹. Amb els mètodes Pt-AO i BDD-AO la concentració d'aquest intermedi no supera els 3 mg L⁻¹.

També s'ha detectat la presència d'àcids acètic, fòrmic i oxàlic i s'ha estudiat l'evolució d'aquest darrer per HPLC d'exclusió iònica. Els tractaments basats en l'elèctrode NbMBDD mostren una major acumulació d'aquest àcid, mentre que pel mètode BDD-AO, l'elevada reactivitat del radical hidroxil fisisorbit porta a la seva total eliminació a les 6 hores d'electròlisi. Pel mètode Pt-AO, aquest àcid pateix, en canvi, una lenta acumulació.

L'estudi de l'evolució de clorurs i nitrats revela en el primer cas, una lenta formació de Cl⁻ lliure provinent dels grups cloro del diclofenac, fins a atènyer un 87% de conversió total al cap de 6 hores d'electròlisi. En els altres tractaments, basats en ànodes de BDD, aquesta conversió no arriba al 25%, i el descens en la concentració de Cl⁻ suggereix una oxidació del Cl⁻ a Cl₂ a la superfície d'aquest ànode. Per a tots els tractaments la quantitat mesurada de NO₃⁻ es troba lluny del 100% de conversió a partir del grup amino del diclofenac, fet que indica que una fracció important d'aquest grup es troba en dissolució ja sigui en forma de NH₄⁺ o d'altres intermedis de degradació no detectats.

Els resultats obtinguts han permès arribar a les següents conclusions:

- 1 El flux d'ozó subministrat a la dissolució tractada no influeix en la velocitat de mineralització ni en el grau de mineralització assolit al final del tractament perquè el procés de dissolució de l'ozó i la seva baixa solubilitat limiten la concentració d'ozó a les dissolucions tractades.
- 2 Variacions de temperatura de 10 graus no causen cap variació a la mineralització de dissolucions de paracetamol.
- 3 El pH 3 és el valor òptim de pH de treball per a tractaments d'ozó en presència de catalitzadors pel fet que al voltant d'aquest pH s'afavoreix la reacció de Fenton, responsable de la formació d'una gran fracció dels radicals $\bullet\text{OH}$ presents en aquests tractaments.
- 4 L'ozonització directa (tractament O_3) porta només a una mineralització del paracetamol del 39%. L'ozó en dissolució elimina ràpidament el paracetamol i els seus intermedis aromàtics de degradació (hidroquinona i *p*-benzoquinona), però és ineficaç per degradar els àcids carboxílics intermedis que es generen, especialment l'àcid oxàlic i l'àcid oxàmic.
- 5 L'addició de catalitzadors com el Cu^{2+} i sobretot el Fe^{2+} , conjuntament amb la introducció d'una font de radiació UVA al sistema tractat, permet que tinguin lloc a la dissolució diversos processos que porten tant a la generació de radicals $\bullet\text{OH}$ (on destaquen les reaccions de Fenton i Foto-Fenton) com a la fotòlisi de complexos d'intermedis formats entre intermedis de degradació del paracetamol i ions Fe^{3+} . La formació dels radicals $\bullet\text{OH}$ condueix a l'eliminació de la quasi totalitat dels àcids carboxílics alifàtics. L'àcid oxàlic, un dels intermedis de degradació més persistents del paracetamol, forma complexos amb el Fe^{3+} que pateixen una fotodescarboxilació amb l'aplicació de radiació UVA. Aquests processos expliquen que el tractament $\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}/\text{UVA}$ porti a la quasi total mineralització de dissolucions de paracetamol.
- 6 Els EAOPs basats en l'ànode de BDD solen presentar velocitats de degradació més elevades i graus assolits de mineralització més elevats pel cloroxilenol, l'ibuprofè i els seus intermedis, que els EAOPs basats en l'ànode de Pt, a causa de la major reactivitat dels

radicals $\bullet\text{OH}$ fisisorbts a la superfície del BDD respecte a la dels radicals $\bullet\text{OH}$ quimisorbts a l'ànode de platí.

- 7 Pels EAOPs on la presència de radicals $\bullet\text{OH}$ es concentra a la superfície anòdica (mètodes basats en el càtode d'acer inoxidable), el cloroxilenol, l'ibuprofè i els seus intermedis de degradació aromàtics pateixen una degradació lenta i perduren durant hores a la dissolució. En canvi, amb els EAOPs basats en el càtode de difusió d'oxigen, on els radicals $\bullet\text{OH}$ es generen a més, homogèniament al si de la dissolució a partir dels processos de Fenton i foto-Fenton, aquests PPCPs i els seus intermedis aromàtics de degradació s'eliminen ràpidament en qüestió de minuts.
- 8 Els EAOPs basats en el càtode de difusió d'oxigen i el subministrament de radiació ultraviolada, sobretot la provinent del sol, presenten les velocitats de degradació dels PPCPs més elevades. Són també els que presenten majors graus de mineralització assolits en un menor interval de temps, gràcies a la regeneració d'ions Fe^{2+} que té lloc amb el procés foto-Fenton i a la fotodescarboxilació dels complexos de Fe^{3+} amb l'àcid oxàlic i altres intermedis carboxílics.
- 9 La baixa solubilitat del diclofenac a pH àcid no permet l'aplicació dels mètodes electro-Fenton al seu tractament. Al seu lloc s'utilitzen assemblatges d'elèctrodes enreixats de BDD amb base de niobi (NbMBDD) i membrana de Nafion[®] operant a pH 6. Els EAOPs basats en aquests assemblatges presenten una menor eficiència de mineralització que les configuracions consistents en un ànode de BDD amb base de silici i un càtode d'acer inoxidable, de la qual cosa es dedueix que la capacitat de generació de radicals $\bullet\text{OH}$ d'aquest ànode enreixat és inferior a la de l'ànode de BDD amb base de silici.
- 10 Els EAOPs basats en l'ànode de NbMBDD solen presentar velocitats de degradació més elevades i graus assolits de mineralització més elevats pel diclofenac i els seus intermedis, que els EAOPs basats en l'ànode de Pt, novament a causa de la major reactivitat dels radicals $\bullet\text{OH}$ fisisorbts a la superfície de diamant dopat amb bor respecte a la dels radicals $\bullet\text{OH}$ quimisorbts a una superfície de platí.

- 11 El tractament consistent en un assemblatge de dos elèctrodes enreixats de BDD i base de niobi amb una membrana de Nafion[®] entre ells actuant com a electròlit polimèric sòlid aplicat a dissolucions de diclofenac en absència d'electròlit de fons, genera quantitats significatives d'ozó. Això porta a una eliminació del diclofenac i dels seus intermedis aromàtics molt més ràpida que el tractament basat en un ànode de BDD amb base de silici i un càtode d'acer inoxidable, la qual cosa s'explica per la ràpida eliminació d'aquests compostos en presència d'ozó.

