



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



PART A

ASPECTES PRELIMINARS

PRELIMINARY ISSUES



0. ACRÒNIMS / ACRONYMS

ACF	Activated Carbon Fiber electrode
AO	Anodic Oxidation
AOPs	Advanced Oxidation Processes
BDD	Boron Doped Diamond electrodes
BOD	Biological Oxygen Demand
BSA	N,O-bis(trimethylsilyl)acetamide
BSTFA	N,O-bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide
CI	Chemical Ionization
COD	Chemical Oxygen Demand
CPCs	Compound Parabolic Collectors
CSEM	Centre Suisse d'Electrochimie et de Microtechnique SA
CVD	Chemical Vapor Deposition
EAOPs	Electrochemical Advanced Oxidation Processes
EDCs	Endocrine Disruptor Compounds

EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid
EF	Electro-Fenton process
EFR	Electrogenerated Fenton's Reagent
EI	Electronic Impact
EOPs	Electrochemical Oxidation Processes
EPA	United States Environmental Protection Agency
ESR	Electronic Spin Resonance
F-BDD	Fluorinated Boron-Doped Diamond electrodes
FIA	Flow Injection Analysis
GC-MS	Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry
GDEs	Gas Diffusion Electrodes
HFCVD	Hot Filament Chemical Vapor Deposition
HMDS	Hexamethyldisylazane
HPHT	High Pressure High Temperature process
HPLC	High Performance / Pressure Liquid Chromatography
MCE	Mineralization Current Efficiency
MED	Multiple Effect Distillation
MVC	Mechanical Vapor Compression
NDD	Nitrogen-Doped Diamond electrodes
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NPOC	Non-Purgeable Organic Carbon
NSAIDs	Non-Steroidal Antiinflammatory Drugs
PCBs	Polychlorinated Biphenyls
PDA	Photodiode array detector
PEC	Predicted Environmental Concentration
PEF	Photoelectro-Fenton process
PNEC	Predicted No-Effect Concentration
POPs	Persistent Organic Pollutants
ppb	Parts per billion ($\mu\text{g L}^{-1}$)

PPCPs	Pharmaceuticals and Personal Care Products
ppm	Parts per million (mg L^{-1})
ppt	Parts per trillion (ng L^{-1})
PRBs	Permeable Reactive Barriers
PTFE	Poly-(tetrafluoroethylene)
SCE	Saturated Calomel Electrode
SCWO	Supercritical Wet Oxidation
SEM	Scanning Electronic Microscopy
SET	Solvated Electron Technology
SHE	Standard Hydrogen Electrode
STP	Sewage Treatment Plant
TC	Total Carbon
THMs	Trihalomethanes
TIC	Total Inorganic Carbon
TMCS	Trimethylchlorosilane
TOC	Total Organic Carbon
TOF	Time Of Flight
USGS	United States Geological Survey
VUV	Vacuum Ultraviolet
WO	Wet Oxidation
WPO	Wet Peroxide Oxidation
WWF	World Wild Foundation

1. PRÒLEG / PREFACE

Les línies que escriuré a continuació bé es podrien resumir en aquestes paraules de l'eminent científic, alhora que pensador, Albert Einstein:

No n'hi ha prou amb ensenyar als homes una especialitat. Amb això es converteixen en una mena de màquines utilitzables, però no en individus vàlids. Per ser un individu vàlid l'home ha de sentir intensament allò al que pot aspirar. Ha de rebre un sentiment viu d'allò que és bell i del que és moralment bo. En cas contrari s'assembla més a un gos ensinistrat que a un ens harmònicament desenvolupat...Donar una importància excessiva i prematura al sistema competitiu i a l'especialització en benefici de la utilitat, segrega l'esperit de la vida cultural i mata el germen del qual depèn la ciència especialitzada...És necessari que es desenvolupi el pensament crític i independent dels joves.

Realment, aquests quatre anys de tesi no es poden limitar a un compendi científic, sinó que van més enllà...molt més enllà. I és per això que aquest pròleg forma part de la tesi. I n'és part important. Tant com per ser l'encarregat d'encetar-la!

Efectivament, al llarg d'aquests gairebé 1500 dies hi ha hagut temps per a aprendre quelcom no tan sols d'una única i bonica especialitat, l'electroquímica, sinó quelcom de com arribar a ser un individu vàlid, un 'ens desenvolupat harmònicament' (si més no, el aquest temps ha existit...si l'he sabut emprar convenientment, ja és més difícil de dir).

.....
El Nacho va néixer un 6 de maig de 1980.

Deia no sé qui que "només importa la família". Així, primer de tot cal dedicar la tesi al pare i a la mare, és clar, i a l'Evita, a l'Òscar i al pesat de l'Àlex, que són les persones amb les quals comparteixo més gens. Tots plegats conformem una família 'no desestructurada', que en els temps que corren no és tan habitual i que ha ajudat a fer menys complicada aquesta travessa. A tots els tiets i tietes i a l'àvia, i demés...i a l'avi Faustino, al cel sigui, la millor persona amb qui mai m'hauré trobat.

Avançant cronològicament en el temps, he d'enrecordar-me dels dos millors amics de l'escola: 'l'etern veí', el Manelic (quants partits haurem jugat plegats?!?), i el 'descerebrat de la muntanya', el Gerard (el Montblanc l'assolirem algun dia, segur). Als Maristes la Immaculada vaig prendre la decisió d'encaminar-me cap a la química, així que aquest lloc sempre tindrà quelcom d'especial. I també de l'escola he de citar el Rizzo i el Xavi, que a més són químics futbolistes com jo ...però no crec que s'animin a dedicar-li més temps a la química. I, sembla que no perquè jo vaig créixer en classes unisex, però també de l'escola em queda l'Elena (aquelles nenes que van entrar en el COU, quin mal van fer en els nois de brillant futur, jeje): ha estat amb mi a l'escola, a la carrera, a l'enginyeria, al laboratori...què em segueixes??

I entrem en la facultat i saludo als futurs doctors orgànics: el bon amic Jordi, amb qui comparteixo l'ànima *heavy metal* (Iron Maiden i Judas Priest també han escrit aquesta tesi) i la química (beneït diclorometà), però el verd-i-negre només m'agrada després

del blaugrana, l'Eva que viu a Benissanet (és així?) i que sempre em saluda, i el Joan. I saludo al Karel, un atípic col·lega belga I a tota la tropa: Àlex (quantes n'hem compartit...aquell examen-test d'estadística, encara ric! A veure si tornem a pedalar plegats), Antón, Marc, Mai: la química per sí mateixa ja era interessant, però amb vosaltres....BUFF, quins farts de riure.

I com oblidar-me del *hobby*! L'enginyeria de materials (Ho he aconseguit malgrat tot i tot: ja només queda el projecte!). En aquest punt m'enrecordo més que mai d'Einstein i la recerca del coneixement: quina bona decisió vaig prendre. Una abraçada molt gran als patidors Guily-boys (Marc, Mireia, Núria i Sílvia), també futurs enginyers i doctors, amb qui no comparteixo els gens però moltes altres coses sí. Quina bona feina hem anat fent!

No m'oblido del Toni, un altre metallmaníac que em suministra discs i ja és doctor i deu estar entre els cangurs ara mateix. I la Guayente i la *carissima* Luigia (em comprometo a visitar Nàpols)!! Sembla mentida que d'unes classes d'*advanced* pogués sortir una bona amistat, però sí! I el Raúl, l'ésser humà que més en sap de música dels 80, (new romantics, gòtic, post-punk: què seria jo ara mateix sotmès a la completa ignorància pel desconeixement de la vida i miracles de The Mission UK, Killing Joke, Psychodelic Furs, The Lords of the New Church, Devo....I quines xerrades més divertides i entretingudes en tantes i tantes mitjanits!). I del Pablo, el *junior*. I l'Asun de Farmàcia, que s'ha preocupat sempre molt per la meva feina.

È anche un obbligo, quasi un dovere, ringraziare la dottoressa Anna (grazie mille per mostrarmi Roma, bellissimo posto, e Guccini! Ci sentiremo), le gentilissime professoresse Marilisa e Irene, Stefano, Michele, e tutti quelli carissimi amici che mi hanno fatto amare "la lingua più bella del mondo"...la lingua di Dante, di Benni, di Buzzati, di Guccini (il più grande!), di Celentano, di Max Gazzè e dell'azzurra (CAMPIONI del mondo 2006!!). Come canta Nino d'Angelo: VIVA L'ITALIA!!

I arribant al final del camí entro en el departament de Química Física: una salutació afectuosa pel Ramón i la Lydia (no és fàcil trobar noies tan posades en música) que sempre i sempre han estat disposats a facilitar la feina. I una altra pels professors Fausto Sanz (hem coincidit en més d'un congrés), Francesc Mas (quina feinada va donar la beca de col·laboració, ordenant llibres i llibres!), Miguel González i Juan Novoa (uns homes molt simpàtics que sempre m'han saludat). I també pels professors electroquímics, el Carlos Müller i la Maria Sarret, l'Elisa Vallés i l'Elvira Gómez. Una menció pels joves veïns: els d'ara, com el Gerard (el tercer fill del tro que anomeno ja! I company en el *First*), el Jordi Ribas i el Mayneris (que com jo, ja fa temps que volten per aquí) l'Aleix, l'Isma, l'Amell, el Pané, el Josep Maria i la Ivette; i els d'abans, com les agradables Teresa, Eva P. i Eva G., l'Albert i la Sílvia.

I els millors, pel final, jeje. EL GRUP, el LEMMA-LCTEM, on he passat la major part del temps al llarg de quatre anys! Hi ha parts dels laboratoris que fan olor a mi, em penso. Nits, caps de setmana, festius, vacances, que han donat com a fruit tot el que es recull en aquest llibre. Quant que m'hi he deixat...però m'ha agradat. Primerament cal donar les gràcies al sanedrí (encara hi ha categories, oi?): '*Herr director-quiero datos*' Enric, amb qui tantíssima feina hem tret endavant, gràcies per la seva confiança; 'segon pare' Josep Antoni i 'segona mare' Rosa, els meus directors de tesi als quals agraeixo molt el seu afecte perquè una aspecte fonamental per a un doctorand és tenir la sensació que els seus caps es preocupen per ell i que són capaços de solucionar punyetes alienes que van apareixent durant quatre anys (quan anem a Torredembarra?); 'tercera mare!' Conxita (*del Bierzo, como el botillo*), *qué salá* (que no Salah, jeje); i '*Peter*' i '*Cèntim*', una abraçada ben gran pel vostre suport. Sense cap mena de dubte, la proximitat que es pot respirar en aquest entorn brilla per la seva absència en la majoria de grups d'investigació, i jo sóc del parer que la ciència deshumanitzada no porta enlloc.

I pel final: la vella guàrdia, com el '*fuel-man*' Peiko (felicitats de nou! Hem tingut unes

converses molt interessants), el *Biri-Biri* (tot alegria i xerinol·la) i el '*cocinitas*' Miky (*¡sí, serás doctor y lo veré!*); i la nova *troupe*: Aizaku (el fill preferit d'en PC), Helly-girl (*¡pero si en la playa se está mejor!*), Anna (una *okupa* al nostre labo), Neus (trobaràs nòvio al gimnàs), '*el electrón libre*' Martsí (quin col·lega més freak! S'ho menja tot, mai no diu no! Déu ni do quines converses més surrealistes: el japonés, el BoBoBo, ouga...) i la millor de tots, Floxy '*la de la meseta*' (gràcies, perquè ets la persona que més m'ha ajudat i, sens dubte, qui més ha treballat en tota la història dels doctorats! Ets molt simpàtica i a més et vas menjar una *champions* al Quijote Arena, jeje!).

Tunísia (Salah, Ridha, Akila...què en són d'exòtics aquests personatges! Mai oblidarem el Moha, oi?), Ankara, Creta, Còrdova, Lugo, La Corunya, Roma, Pàdua, Collbató, París (amb la família Otu, segurament el millor lloc on podria haver anat a parar en tota França)...Les hauria visitades en cas de no haver fet la tesi? És possible, però no gaire probable. Hauria estat el mateix? Rotundament, NO. Durant bona part d'aquests anys m'he sentit com el protagonista de *Are you kidding Mr. Feynman?* gaudint de la ciència...i de la vida.

Finalment, agraeixo el suport econòmic a càrrec de l'AGAUR de la Generalitat de Catalunya, però la dedicatòria final la dirigeixo a tots els doctorands, becaris o no (que encara pot ser més dur!). Tots aquests grans treballadors que tiren endavant la ciència i les lletres en el nostre Estat moguts, simplement, per la passió del coneixement. Molts han lluitat pels drets dels becaris, per una feina digna: continueu en peu i a l'aguait, companys!

Totes aquestes experiències, totes aquestes persones, tots aquests llocs, impregnen les línies que vindran tot seguit (no vull dir que si hi ha errors, ells en siguin el motiu!jeje): de companyia, d'amistat, d'esforç.....aquesta és la meva tesi.

2. SITUACIÓ I MOTIVACIÓ / OVERALL STATE AND MOTIVATION

Certament, en el panorama ecològic actual es destaca un creixent interès a l'entorn de tot allò que fa referència a la rellevància mediambiental de la contaminació de les aigües naturals i residuals per part de compostos farmacèutics.

Com en el cas de tants altres compostos químics dissenyats i aplicats en primera instància amb vistes a la solució de qualsevol problema present en la societat, el sector dels compostos farmacèutics presenta també el seu cantó fosc. Amb una producció anual de l'ordre de milers de tones, la seva presència en el medi aquàtic (aigües naturals, aigües subterrànies, aigües residuals, llacs, rius i, fins i tot, aigües de consum) té el seu origen en diverses fonts possibles, éssent la principal d'elles l'aplicació tant en medicina humana com veterinària.

És precisament en aquest punt (per exemple, un cop han estat aplicats i metabolitzats, o bé han estat excretats sense metabolitzar, o quan han caducat i s'avoquen

incontroladament) que els compostos farmacèutics deixen de complir la finalitat amb què havien estat sintetitzats i pot introduir-se el concepte de 'contaminants farmacèutics'.

La persistència que els caracteritza és deguda sobretot a la seva introducció contínua en el medi, fet provocat tant per l'enorme magnitud de la producció com per l'amplíssim ventall de tasques en què els fàrmacs troben aplicació.

El risc que suposa la seva presència en les aigües rau primordialment en la manca d'informació toxicològica sobre els possibles efectes subtils causats tant per l'exposició prolongada a nivells traça d'aquests compostos com per l'actuació additiva de diverses molècules d'una o varies classes terapèutiques.

De fet, si fa uns anys els fàrmacs es consideraven 'contaminants emergents' a causa de la novetat que suposava l'allau d'estudis sobre la detecció d'aquestes molècules en el medi aquàtic (primer vèrtex del triangle representat en la Figura 2.-1), actualment la qüestió 'emergent' o de relleu és l'interès al voltant del seu impacte ambiental, és a dir, l'estudi dels efectes que provoquen en els éssers vius i l'avaluació de la perillositat real que se'n deriva (segon vèrtex).

Al bell mig d'aquestes dues visions d'un mateix problema (l'esmentada presència de compostos farmacèutics en tot tipus d'aigües, que és un tema sobre el qual Barceló i col. [1] han publicat un magnífic article de revisió l'any 2005) se situa el tercer vèrtex del triangle: els estudis d'eliminació d'aquests contaminants farmacèutics presents en les aigües. Per tal d'evitar l'acumulació perillosa d'aquests compostos cal desenvolupar tecnologies d'oxidació més poderoses que les que s'apliquen avui dia essencialment en les plantes de tractament d'aigües residuals (*Sewage Treatment Plants, STPs*), tot intentant assolir la destrucció completa dels fàrmacs i, en cas necessari, dels intermedis de reacció generats.

Davant la manca de dades toxicològiques prou consolidades, el 'principi de precaució' (*The Precautionary Principle: "When an activity raises threats of harm to human health or the environment, precautionary measures should be taken even if some cause and effect relationships are not fully established scientifically"*, Wingspread conference, Racine, Wisconsin, 1998) s'ha d'imposar i exigir l'avenç en el camp de les tecnologies de tractament d'aigües contaminades, i és justament en aquest context on se situa aquesta tesi.

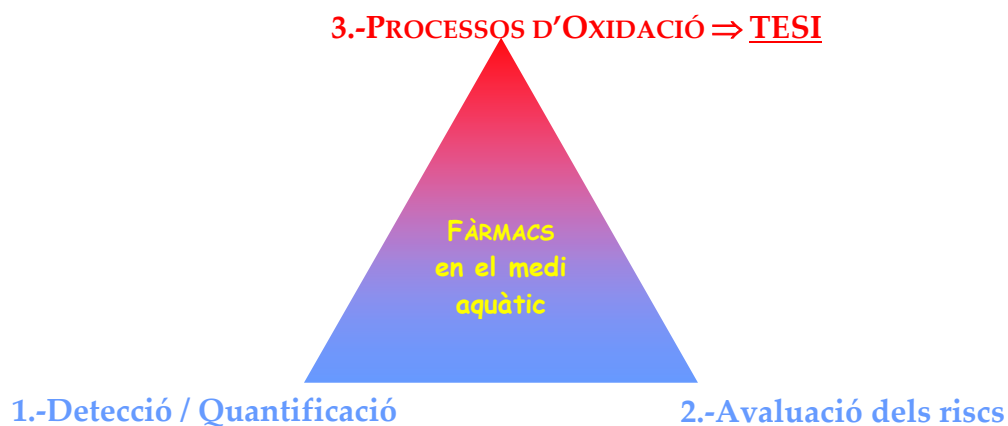


Figura 2.-1 Els tres àmbits en què es pot desglossar la problemàtica de la presència de fàrmacs en les aigües.

3. OBJECTIUS / OBJECTIVES

Els objectius concrets d'aquest treball de tesi s'exposen a continuació, dividits en dos àmbits de gran interès: vessant tecnològica i vessant ambiental. Ambdós aspectes, que s'han diferenciat únicament per tal de posar-los de manifest, en realitat s'interelacionen i es duen a terme de forma simultània (la problemàtica ambiental requereix d'una aplicació tecnològica, alhora que els processos de descontaminació es milloren a través de l'aplicació a una qüestió ambientalment rellevant):

➤ Vessant tecnològica:

Es vol aprofundir en el desenvolupament i optimització de diversos Processos Electroquímics d'Oxidació Avançada (*Electrochemical Advanced Oxidation Processes, EAOPs*), en els quals el radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$) és el principal agent oxidant de la matèria orgànica contaminant, de cara a la seva aplicació en el camp del tractament d'aigües residuals.

En aquest sentit, en el nostre laboratori s'havien testat anteriorment processos

d'oxidació anòdica emprant ànodes de Pt, i processos electro-Fenton i fotoelectro-Fenton basats fonamentalment en l'ús d'ànodes de Pt i de càtodes de difusió d'oxigen.

Amb aquesta tesi es pretén:

- Estudiar en profunditat el comportament dels ànodes de diamant dopat amb bor (*Boron-doped diamond anodes, BDD*), tant en el procés d'oxidació anòdica com en els processos electro-Fenton i fotoelectro-Fenton, per tal d'avaluar-ne la compatibilitat i fer una discussió detallada dels efectes observats arran del seu ús.
- Analitzar la influència que exerceixen les condicions d'electròlisi (concentracions d'espècies en el bany, pH, temperatura, densitat de corrent aplicada) sobre l'eficàcia o capacitat de mineralització (i.e., conversió de la matèria orgànica inicial en CO₂, H₂O i ions inorgànics) i sobre l'eficiència de corrent en els processos d'oxidació anòdica amb ànodes de Pt i *BDD*, així com en els processos electro-Fenton i fotoelectro-Fenton amb càtode de difusió d'oxigen, i electro-Fenton amb càtode de feltre de carbó.
- Plantejar la possibilitat d'incorporar altres catalitzadors en els processos electro-Fenton i fotoelectro-Fenton per tal d'obtenir els processos més eficaços.
- Treure l'entrellat de la formació de complexos entre els ions metàl·lics en dissolució i els intermedis carboxílics generats en el curs de les degradacions electrolítiques dels fàrmacs, amb la finalitat d'interpretar teòricament els diferents resultats obtinguts en els processos electro-Fenton i fotoelectro-Fenton.
- Fer un estudi comparatiu entre els dos sistemes experimentals d'electro-Fenton més reconeguts, tot observant-ne les diferències i fent-ne una discussió teòrica.

➤ Vessant mediambiental:

- L'objectiu principal de la tesi és aplicar els mètodes esmentats a la destrucció de tres fàrmacs contaminants del medi aquàtic, de gran interès en l'actualitat i representatius de la problemàtica mediambiental comentada:
 - (i) **paracetamol**, fàrmac antiinflamatori no esteroídic.
 - (ii) **àcid clofíbric**, metabòlit actiu de fàrmacs reguladors de lípids en sang.
 - (iii) **clorofè**, fàrmac antimicrobial d'ampli espectre.

I no només es pretén aconseguir l'eliminació del contaminant farmacèutic tractat, sinó que a més es busquen processos que condueixin a la mineralització completa (i.e., conversió total dels contaminants orgànics presents en les dissolucions aquoses en CO₂, H₂O i ions inorgànics), ja que habitualment els productes intermedis de degradació acostumen a ser més o, inclús, molt més tòxics que el compost inicial.

Amb la intenció d'assegurar que, efectivament, s'estan dissenyant processos amb una gran capacitat de mineralització, cal seguir l'evolució del Carboni Orgànic Total (*Total Organic Carbon, TOC*).

- Determinar la cinètica de degradació per a la reacció entre els radicals hidroxil i cadascun dels fàrmacs estudiats.
- Identificar i quantificar les espècies intermèdies que es formen en el decurs de les electròlisis (productes aromàtics, àcids carboxílics i ions inorgànics), per tal d'observar la seva evolució i poder proposar mecanismes d'oxidació electroquímica per als fàrmacs estudiats.

L'estructura de la memòria inclou:

- Una introducció sobre la problemàtica mediambiental que es discuteix.
- Una revisió de les diferents tecnologies de tractament d'aigües, on s'inquibeixen els **Processos Electroquímics d'Oxidació (Electrochemical Oxidation Processes, EOPs) estudiats en aquesta tesi:**
 - Oxidació Anòdica amb ànode de Pt i ànode de *BDD*.
 - Processos Electroquímics d'Oxidació Avançada: processos electro-Fenton i fotoelectro-Fenton amb ànode de Pt i ànode de *BDD*, i amb càtode de difusió d'oxigen i càtode de feltre de carbó.
- Una descripció detallada del sistema, la metodologia i els procediments experimentals emprats, fent especial èmfasi en els elèctrodes singulars utilitzats: ànode de *BDD*, càtode de difusió d'oxigen, càtode de feltre de carbó.
- Els resultats obtinguts per a cada fàrmac estudiat, tot presentant la finalitat del treball i les principals conclusions que se n'extreuen. La feina realitzada es relaciona amb els articles respectius.
- Les conclusions més significatives extretes de tota la feina presentada.

Com que la intenció és obtenir la Menció de Doctor Europeu, la tesi s'ha redactat en llengua catalana i llengua anglesa: la Part A que inclou les introduccions i la part experimental està escrita en català, ja que és conté una informació preliminar no fonamental de cara a la comprensió del treball; la Part B comprèn els resultats i conclusions, i s'ha escrit en anglès per tal d'arribar a tot el públic i també per a

mantenir la coherència lingüística amb els articles adjunts; finalment, la Part C recull totes les referències que es presenten en la tesis.

NO forma part d'aquesta tesi cap estudi sobre la viabilitat econòmica dels processos electroquímics aplicats, ja que són molts els factors que entren en joc (manufactura dels elèctrodes, preu dels reactius químics i l'oxigen, consum elèctric, etc.), i per tal d'avaluar-los amb un marge d'error acceptable és necessari establir una etapa intermèdia entre els estudis en cel·la petita (com els que aquí es discutiran) i la posada en marxa a nivell de planta industrial: aquesta etapa és la de planta semipilot o pilot, que permeten treballar amb majors volums d'efluent contaminat i aplicant condicions experimentals més properes a les definitives, cosa que fa que l'escalat sigui més encertat. Aquest tipus d'estudis intermedis es duen a terme paral·lelament en el nostre laboratori assajant altres compostos, com per exemple diferents herbicides, i en aquest cas sí que es discuteix a cert nivell la despesa econòmica implicada. De tota manera, *grosso modo* sí que es pot dir que l'oxidació anòdica emprant ànodes de BDD seria una opció a tenir en consideració en el supòsit que el camp d'aplicació s'ampliés, perquè el cost principal en aquest procés ve donat per la manufactura dels elèctrodes de BDD, i caldria augmentar el nivell de producció per tal d'abaratir el seu cost.

Els estudis que es recullen en aquesta memòria s'han desenvolupat en el marc del *Programa de la Comisión de Investigación Científica y Técnica (CICYT)*. finançat pel *Ministerio de Educación y Ciencia*:

- “Degradación de herbicidas en medio ácido mediante métodos químicos y electroquímicos de oxidación avanzada asistidos con luz solar” (projecte [BQU2001-3712](#)). *Programa Nacional de Promoción General del Conocimiento*.

- “Tratamiento de aguas contaminadas con fármacos analgésicos de estructura aromática mediante procesos electroquímicos y químicos de oxidación avanzada” (projecte [CTQ2004-01954/BQU](#)). *Programa Nacional de Ciencias y Tecnologías Químicas.*

4. PROBLEMÀTICA: PRESÈNCIA DE FÀRMACS EN EL MEDI AMBIENT / CONCERN: DRUGS IN THE ENVIRONMENT

La preocupació pel problema ambiental ha adquirit una especial significació en els darrers anys, quan l'espècie humana ha esdevingut conscient del fet que els efectes provocats per la seva actuació poden arribar en molts casos a trencar l'equilibri ecològic del planeta.

Es considera que l'acció de l'ésser humà pot alterar l'entorn de tres maneres: per la fragmentació de l'hàbitat, per la modificació de l'estructura de les comunitats, i per contaminació química.

Aquesta pèrdua de l'equilibri natural és conseqüència directa de l'evolució de l'home a través de la història i del tipus de societat que s'ha anat construint, marcada per la necessitat d'un progrés continu. El grau de desenvolupament de la nostra societat, fonamentat en el consum insostenible de recursos, les grans concentracions urbanes i industrials derivades del ràpid creixement de la població i la necessitat d'un avenç

tecnològic constant han provocat la introducció de substàncies xenobiòtiques d'origen antropogènic en la naturalesa, assolint-se actualment un grau de contaminació ambiental gens menyspreable.

Els països desenvolupats, que en definitiva són els màxims responsables de l'actual situació, han anat enfrontant-se a problemes relacionats amb la contaminació: alts nivells de determinats metalls pesats, eutrofització de les aigües a conseqüència de l'ús intensiu de nodrients, i contaminants orgànics tòxics. Si uns anys enrera (i encara actualment) el ràpid desenvolupament de la indústria dels pesticides, induït per la necessitat de modernitzar i intensificar les tasques agrícoles requerida per l'augment de població, va afectar significativament a l'equilibri de l'ecosistema aquàtic, avui en dia s'està donant una situació similar amb l'avenç de la indústria farmacèutica. Donada l'expansió de la població mundial, l'apertura de nous mercats o l'expiració de patents actuals, tot apunta a què l'ús dels fàrmacs continuarà en augment.

Històricament, la revitalització de la consciència científica i social sobre les possibles implicacions de la presència de contaminants d'origen antropogènic en el medi ambient va tenir lloc a nivell mundial l'any 1962 amb la publicació del llibre de Rachel Carson 'Primavera Silenciosa (*'Silent Spring'*), qualificat com *'the cornerstone of the new environmentalism'*, el qual va sorgir d'una sèrie d'articles en el New York Times (on l'any 1962 es podia llegir en un revel·lador titular: *'Silent spring is now noisy summer'*) [2]. Des d'aleshores, un gran nombre de substàncies han estat identificades com a perilloses per a la salut humana i/o mediambiental.

En funció de l'efecte que provoquen en els éssers vius, els contaminants ambientals es poden dividir en quatre grups [3]:

- (i) Tòxics: qualsevol contaminant que causa un deteriorament biològic. És el grup més extens.

- (ii) Teratògens: contaminants que poden produir malformacions en el procés normal de gestació per augment de la mortalitat o per defectes a la descendència.
- (iii) Mutàgens: contaminants que indueixen canvis genètics hereditaris.
- (iv) Cancerígens: contaminants que provoquen alteracions en els factors que regulen el creixement i la replicació de les cèl·lules (aparició de tumors).

Alternativament, els contaminants ambientals es classifiquen en un d'aquests tres grups [4] en funció del seu estatus legal:

- (i) Contaminants 'convencionals' prioritaris (plom, benzè, DDT, PCBs, etc.): aquests contaminants són reconeguts des de fa temps com a perillosos per a la salut humana a causa de la seva toxicitat aguda, els efectes carcinogènics o mutagènics que provoquen, i la seva persistència en el medi ambient.
- (ii) Contaminants nous: s'han incorporat recentment en els llistes reguladores, i les evidències dels seus efectes adversos i el seu comportament mediambiental es troba en fase d'avaluació. En aquesta categoria es troben principalment els Compostos Disruptors Endocrins (*Endocrine Disruptor Compounds, EDCs*).
- (iii) Contaminants no regulats o 'Contaminants Emergents': s'hi troben els fàrmacs (antibiòtics d'ús humà i veterinari, analgèsics i antiinflamatoris no esteroídics, antiepilèptics, reguladors de lípids en sang, antineoplàsics, β -bloquejants, agents de diagnòstic, esteroides o hormones) i els productes de cura personal (antisèptics, fragàncies i essències, protectors solars, surfactants, additius o desinfectants). Aquests contaminants són fermes candidats a ser regulats en un futur més o menys immediat [5], i de fet el *National Research Council* [6] els ha identificat recentment com a un dels grups importants de contaminants que encara no han rebut prou atenció i que cal considerar a l'hora d'introduir-los

en les llistes reguladores. Donat que la seva incorporació al medi és pràcticament contínua, no necessiten d'una gran estabilitat química per desenvolupar els seus efectes negatius. Es disposa de poques dades, cosa que fa difícil avaluar el risc que suposa la seva presència, i per aquest motiu són considerats com a una qüestió emergent que cal regular i resoldre [7].

El creixent interès que en les últims anys ha experimentat el desenvolupament de mètodes útils per a la destrucció tant de principis actius de medicaments com de productes de cura personal (aplegats sota la denominació *Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs*) en aigües naturals i residuals no és fruit de l'atzar. Aquesta tesi es centra concretament en l'àmbit dels compostos farmacèutics, que ja és d'una magnitud considerable per si mateix.

Els *PPCPs* són compostos d'ús generalitzat, dissenyats per a desenvolupar efectes farmacològics molt potents. A diferència dels compostos agroquímics, que són també d'àmplia aplicació però focalitzats en àrees concretes, l'ús dels *PPCPs* és molt dispers tant pel que fa a la distribució geogràfica com a les activitats en què s'apliquen. D'altra banda, és difícil donar una estimació quantitativa pel que fa a l'ús d'aquests compostos, ja que al mercat hi ha *PPCPs* d'àmbit humà i veterinari, tant de prescripció mèdica com de venda lliure, i els informes de producció/consum són generalment confidencials o difícils d'obtenir. El 1993 es van produir 559000 tones de *PPCPs* a Alemanya. Al 1997, la despesa per càpita en fàrmacs als Estats Units va ser de 319 dòlars, per darrera de Bèlgica, Japó i França, que estaven entre 321 i 351 dòlars. Segons un informe de PhRMA de l'any 2000, la venda regulada de fàrmacs als Estats Units en el període 1999-2000 va representar la meitat de la venda mundial (10⁵ milions de dòlars respecte el total de 2 x 10⁵ milions de dòlars).

Es pot tenir una valoració de l'interès social i/o científic suscitat per la presència i el risc ambiental dels *PPCPs* a través de quatre fets clau:

- (i) Edició de llibres monotemàtics que recullen una notable varietat de publicacions i discussions entorn a tot allò referit als orígens, concentracions, destí i efectes relacionats amb la presència de principis actius de fàrmacs en el medi [8-11]. Sobretot les dues primeres fonts bibliogràfiques [8, 9] constitueixen tot un referent pel que fa a la importància mediambiental que ha adquirit la qüestió que es tracta, ja que recullen nombroses dades i referències al respecte (substàncies detectades, ubicacions geogràfiques i concentracions mesurades), fet que permet prendre consciència de l'abast que ha adquirit aquest problema.

- (ii) Organització de reunions, conferències i congressos amb seccions específiques focalitzades en la presència de fàrmacs en el medi en general, o en el medi aquàtic en particular [12-18]. Si bé en aquesta memòria es discuteix l'aplicació de mètodes de tractament d'aigües contaminades amb compostos farmacèutics, és un fet que la presència d'aquests compostos en els sòls i en l'atmosfera constitueix un reservori íntimament lligat amb el cicle de l'aigua. Certament, donada la naturalesa polar i la baixa volatilitat d'aquests compostos la destinació final és generalment el medi aquàtic.

- (iii) Estudis de gran magnitud en àrees geogràfiques concretes: l'origen, destí i evolució dels fàrmacs en els diversos compartiments aquàtics s'ha investigat en varis països, sobretot a Europa (Itàlia [19], Espanya, Suïssa [20], Suècia [21], Holanda o Regne Unit [22], però molt especialment a Alemanya [23]) i, més recentment, als Estats Units [24] i Canadà [25]. S'han dut a terme estudis extensius de detecció i seguiment d'aquest tipus de contaminants. La *EPA* (*United States Environmental Protection Agency*) enumera uns 477 projectes d'investigació als Estats Units i molts més a Europa. Resulten particularment interessants els estudis desenvolupats a Baden-Württemberg [23] i Berlin [26], però no cal oblidar un fet impactant que resumeix el caire i l'interès científic de tota aquesta problemàtica: l'estudi nacional de recerca de fàrmacs i altres

contaminants orgànics dut a terme en les aigües dels Estats Units per part de la *USGS (United States Geological Survey)* [27] va formar part del *TOP100 Science Stories* de l'any 2002, i és tan remarcable que pot ser l'article més citat en la història de la reconeguda revista *Environmental Science and Technology* [28]. Aquest darrer treball va concloure que els fàrmacs eren els compostos més detectats en el global de 139 corrents d'aigua: en el 89% de corrents hi havia esteroides, en el 81% es van trobar fàrmacs sense prescripció mèdica, els antibiòtics es van detectar en el 48%, les hormones en el 37%, i en el 32% hi havia altres fàrmacs de prescripció.

- (iv) Projectes europeus: alguns dels *AOPs* que es citaran en aquesta memòria, com per exemple O_3/H_2O_2 , H_2O_2/UV i $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$, han estat aplicats satisfactòriament en l'eliminació de diversos fàrmacs del medi aquàtic per a la millora en la qualitat de les aigües que s'han de reutilitzar [29, 30]. Algunes d'aquestes investigacions s'han dut a terme en el marc de projectes europeus, com els que porten per nom *Eravmis*, *Rempharmawater* o *Poseidon* [31-34], que formen l'anomenat *PHARMA-Cluster*.

A tot això s'ha d'afegir el gran nombre d'articles que tracten el tema des d'alguna de les tres vessants ja esmentades [35-37]: detecció i quantificació de compostos farmacèutics en el medi, aplicació de processos d'eliminació, o avaluació dels riscos ecotoxicològics. A Espanya es pot destacar l'estudi de Carballa i col. [38].

L'interès pel comportament dels fàrmacs en el medi ambient va néixer ja fa algunes dècades [39-41], i la problemàtica que pot comportar la seva presència en la natura és un tema que va ser plantejat a finals dels anys 70 [42, 43]. L'estudi més significatiu informava de la presència en aigües de l'àcid clofibrí, el metabòlit actiu de diversos fàrmacs reguladors de lípids en sang (aquest compost ha estat objecte d'estudi en aquesta tesi) i de l'àcid salicílic [44].

A Europa, el primer estudi important es va publicar l'any 1985 [45], però la problemàtica no va començar a ser considerada fins a principis dels anys 90. Un article molt significatiu és '*Drugged Waters*', publicat per Janet Raloff (Figura 4.-1) en 1998.



Figura 4.-1 Article '*Drugged Waters. Does it matter that pharmaceuticals are turning up in water supplies?*' [46].

L'origen de la presència de fàrmacs en el medi, pot ser molt divers [47]. La situació es representa esquemàticament en vàries figures tot seguit. Jorgensen i col. expliquen amb detall les fases d'exposició (*exposure*), destinació (*fate*) i inclús els efectes (*effects*) dels fàrmacs emprats en medicina humana i veterinària (Figures 4.-2a i 4.-2b). Heberer posa de manifest d'una manera molt clara i entenedora quines són les vies de distribució que segueixen aquests compostos (Figura 4.-3), i Kümmerer incorpora els conceptes de 'via oficial' i 'via extra-oficial' d'entrada al medi, éssent aquesta última l'origen d'una quantitat gens menyspreable de fàrmacs utilitzats com a engreixadors i modificadors del metabolisme animal (Figura 4.-4).

Sense cap mena de dubte, però, la visió infogràfica més curiosa i que transmet d'una manera més àmplia i alhora detallada tota la problemàtica dels PPCPs en el medi ambient es pot trobar en la *PPCPs Web Site* de la EPA [5], de la qual el professor Charles Daughton és el responsable científic actual, autor de nombroses publicacions molt completes a l'entorn d'aquesta problemàtica ambiental [7, 8, 48]. Les Figures 4.-5a i 4.-5b són dos exemples del treball didàctic i divulgatiu dut a terme per aquesta agència mediambiental dels Estats Units.

La Figura 4.-5a mostra un ventall de deu vies d'entrada dels PPCPs en el medi ambient:

1. Excreció humana i animal, i medicaments caducats o no utilitzats.
2. Residus hospitalaris.
3. Instal·lacions sèptiques i STPs domèstiques.
4. Residus sòlids.
5. Tasques de rentat / Higiene personal / Natació i activitats aquàtiques.
6. Aigües residuals industrials (fabricació de fàrmacs).
7. Avocadors, lícits o no.
8. Aqüicultura (piscifactories).
9. Fàrmacs utilitzats en el control de plagues.
10. Fototransformació / Volatilització / Adsorció.

Totes les substàncies químiques ingerides o bé aplicades externament (tant en humans com en animals i conreus) tenen el potencial per a ésser excretades o arrossegades cap a les xarxes d'aigües residuals i, des d'aquí, es poden introduir en el medi aquàtic i terrestre. La més important d'aquestes vies és l'excreció animal, ja que molts fàrmacs d'ús veterinari finalitzen en adobs, que es dispersen i poden fer-los arribar a les aigües subterrànies perquè, donades les seves característiques hidròfiles, no queden retinguts en el subsòl. Aquesta mateixa situació es pot presentar quan els llots generats en les STPs, que poden contenir fàrmacs no biodegradables, s'utilitzen com a fertilitzants. També les piscifactories són un origen important, perquè els fàrmacs són alliberats directament en el medi aquàtic [49]. Pel que fa referència a les possibles futures fonts de contaminació cal destacar els aliments transgènics.

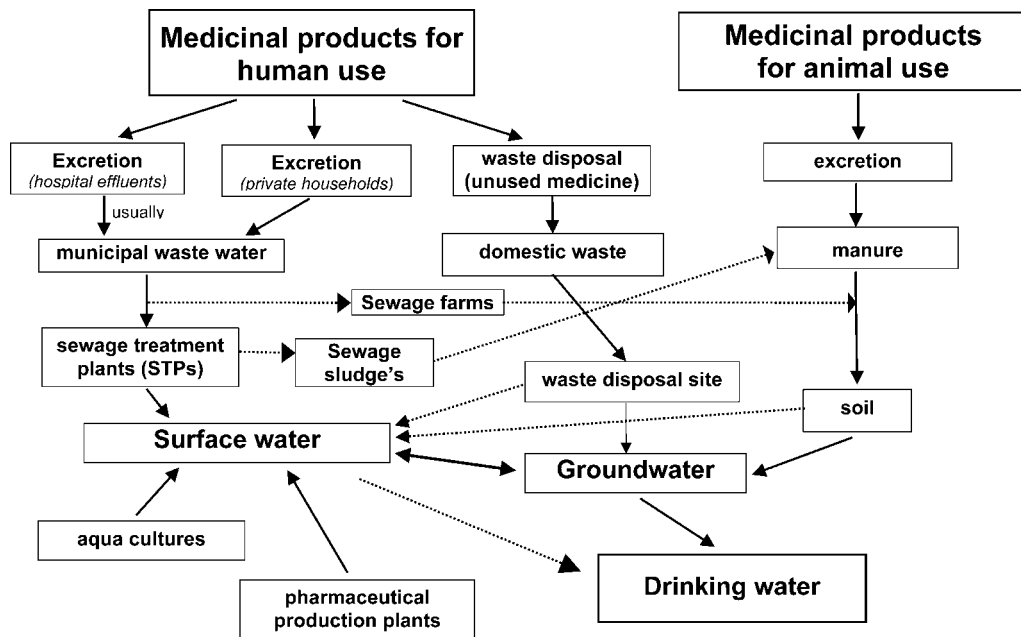


Figura 4.-3 Possibles fonts d'origen i recorreguts dels residus de fàrmacs [51].

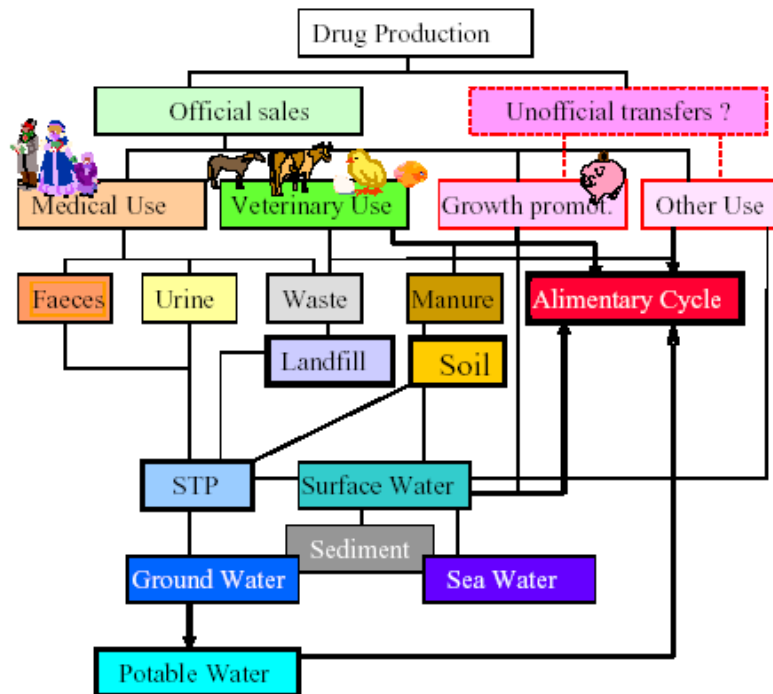


Figura 4.-4 'Via oficial' i 'via extra-oficial' d'entrada de fàrmacs al medi [52].

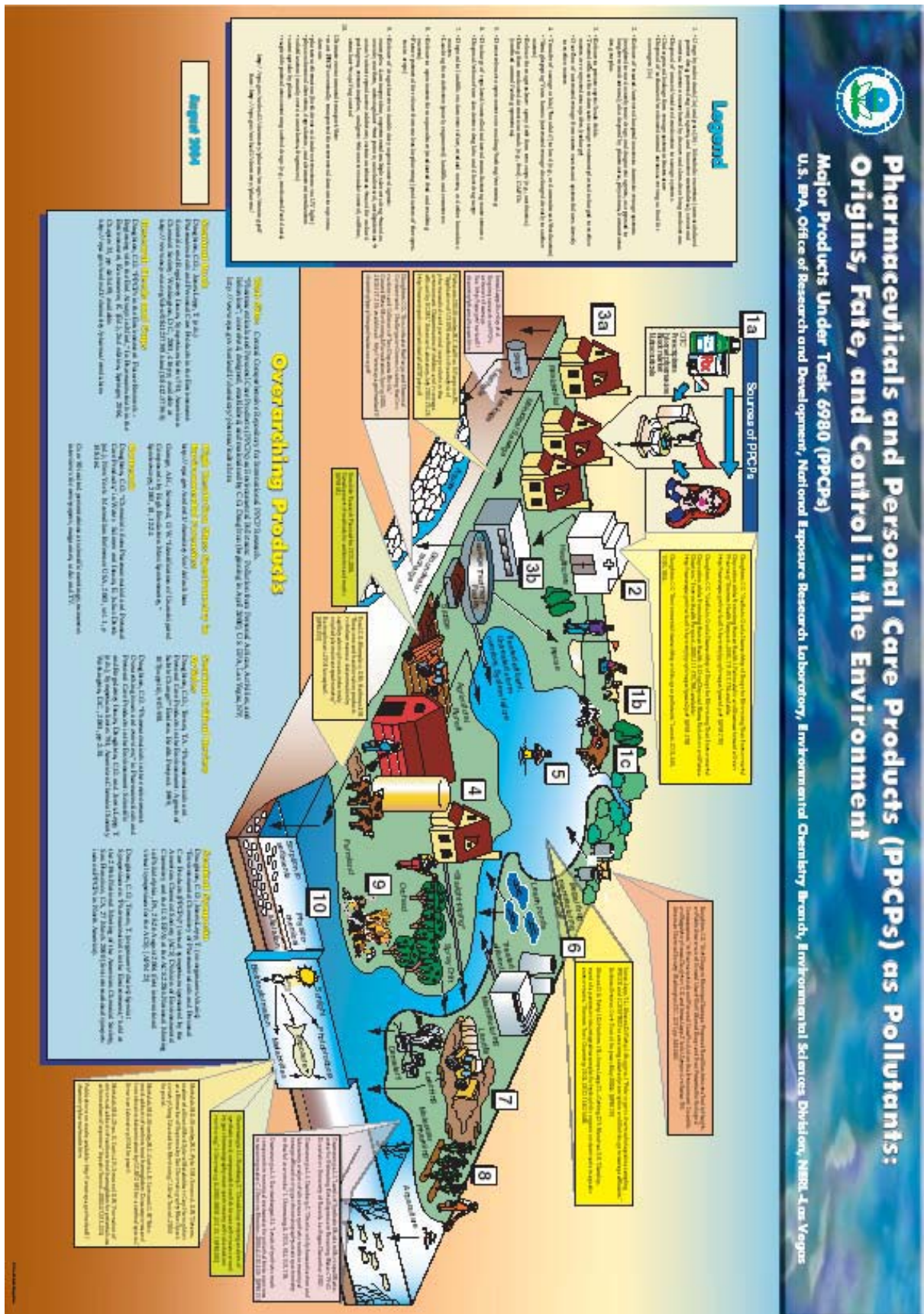


Figura 4.-5a Orígens dels PPCPs en el medi ambient segons la EPA [5].



Figure 4. -5b PPCPs com a contaminants segons la EPA [5].

A l'entorn de la qüestió dels PPCPs en el medi ambient gravita tota una combinació de factors que són els responsables finals de la major o menor presència d'aquests compostos en aigües residuals [53], superficials [54], subterrànies [55] o de consum [56], ja sigui a Europa [57-59] o a Nord-Amèrica [60, 61]. Entre aquests factors es pot esmentar: les quantitats produïdes, les posologies aplicades (dosi, freqüència, durada del tractament) i el comportament dels fàrmacs durant els processos de tractament d'efluents i en el medi ambient (persistència, absorció, adsorció, bioacumulació, metabolisme, etc.). En la Figura 4.-6 es representa el fenomen de la bioacumulació. En aquesta imatge es representa per a insecticides, però és anàleg per qualsevol compost bioacumulable: els teixits dels organismes vius acumulen compostos xenobiòtics no metabolitzables, de forma que es poden assolir concentracions realment elevades, que poden introduir-se en la cadena tròfica i produir efectes adversos en els éssers vius.

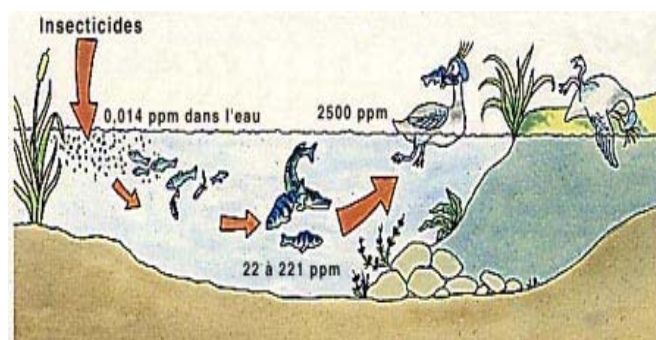


Figura 4.-6 Bioacumulació de contaminants [62].

Existeixen molts estudis de seguiment de productes farmacèutics en aigües però, en canvi, es coneix molt poc sobre els efectes potencials que poden provocar quan actuen sinèrgicament en una mescla ambiental real. Efectivament, la situació que es dona realment en la natura és la d'una exposició simultània a varis compostos. Cleuvers [63] ha estudiat la toxicitat d'una mescla de fàrmacs anti-inflamatoris (diclofenac, ibuprofè, naproxè i àcid acetilsalicílic), i ha arribat a la conclusió que els efectes additius poden arribar a ser considerables en comparació amb l'acció de cadascun dels fàrmacs considerats individualment. En general la quantitat

introduïda en l'ambient, tant de fàrmacs com dels seus metabòlits bioactius (l'àcid clofíbric n'és un exemple d'aquests últims), és baixa, de l'ordre de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} . Però aquest aport és continu, la qual cosa pot desembocar en efectes subtils i imperceptibles en els organismes aquàtics i terrestres, inclosos els éssers humans. Així, aquestes substàncies poden escapar a la detecció però alhora poden anar-se acumulant al llarg de prou temps com per provocar o alteracions substancials [8]. A més, no cal oblidar el fet que les dosis terapèutiques administrades acostumen a ser més elevades que les quantitats que realment es requereixen (medicació per excès).

En definitiva, ens movem en un terreny inexplorat per l'ecotoxicologia, en què les característiques tan especials que configuren aquests contaminants donen peu a una notable incertesa pel que fa al perill real que suposa la seva presència en l'entorn natural que ens envolta.

Les principals **característiques dels fàrmacs** com a contaminants ambientals són:

- (i) Introducció contínua en el medi ambient (*continuous introduction*).
- (ii) Exposició a llarg termini, durant molt de temps (*long-term exposure*).
- (iii) Presència a nivells traça (*trace levels*).

L'exposició contínua confereix a aquests compostos una característica que no és realment pròpia però que pot tenir greus conseqüències ecològiques: la persistència (*persistence*). La persistència ambiental es defineix com la resistència que presenten les estructures químiques envers les alteracions que per transformació biològica o fisicoquímica poden induir els agents ambientals. No acostuma a ser el cas dels fàrmacs, i per això de vegades s'introdueix per a aquesta classe de contaminants el terme de 'pseudo-persistència', vàlid per a compostos amb una presència contínua en el medi independentment de la seva vida mitjana.

Tant els esmentats efectes additius i sinèrgics de diversos fàrmacs, com l'acció desconeguda d'aquestes substàncies sobre la biologia d'organismes diferents als programats (*non-target organisms*) fan que l'impacte sobre els organismes animals i els humans sigui desconegut i que a més s'obri un ampli ventall d'interaccions fàrmac-receptor no previstes a priori, així com d'efectes col·laterals o secundaris totalment imprevisibles. Tot i així, sí que hi ha casos documentats dels possibles efectes subtils, que passen desapercebuts a curt termini, com per exemple la feminització d'alguns peixos [64] (Figura 4.-7), el desenvolupament d'hermafroditisme i la disminució de la fertilitat [41]. La fluoxetina, per exemple, en concentracions tan baixes com 10^{-10} M, pot alterar el comportament reproductiu de certs crustacis, i el penfluridol i la nifedipina (bloquejant dels canals de transport de Ca^{2+}) minven la capacitat de fertilització de l'esperma.



Figura 4.-7 Feminització de peixos [65].

És un fet sabut que els efectes dels fàrmacs són conseqüència de la seva dosi, la periodicitat amb la qual s'administren i la durada del tractament. El problema que es presenta a l'hora d'avaluar efectes subtils a llarg termini és que els canvis poden donar-se de manera tan lenta que es poden arribar a confondre i ésser considerats el resultat d'un procés natural. És a dir, els comportaments anormals veritables poden quedar emmascarats com a desviacions normals fruit de l'evolució natural o d'altres factors ambientals.

S'han publicat alguns reculls de treballs que avaluen dels riscos potencials provocats

pels fàrmacs d'ús humà sobre el medi aquàtic, entre els quals cal citar les alteracions subtils dels sistemes neurològics, immunològics i endocrins [66]. És important remarcar que tan sols un reduït nombre de *PPCPs* han estat designats fins ara com a sospitosos *EDCs*, entre ells els esteroides o els estrògens. Per tant, *PPCPs* i *EDCs* d'acció directa no són sinònims, com en ocasions donen a entendre algunes publicacions.

Sigui com sigui, és interessant parar atenció a la conclusió d'un professional amb àmplia experiència en l'àmbit de les ciències ambientals, el professor Zuccato, segons el qual la contaminació per part de productes farmacèutics és un fenomen real, que necessita un monitoritzat constant per tal d'avaluar els efectes i riscos amb un major nivell de profunditat i així poder definir el problema adequadament [67]. El 1999, sota la responsabilitat científica del professor Zuccato i amb el suport econòmic de la 'Fondazione Lombardia per l'ambiente' es va confeccionar una base de dades (anomenada 'Banca dati Farmaco Ambiente') que recollia característiques ambientals (biodegradabilitat, abundància i toxicitat ambiental, aspectes farmacocinètics i químicofísics, etc.) de multitud de fàrmacs. En els darrers anys s'han presentat diverses propostes sobre a la metodologia pertinent per a l'enregistrament de fàrmacs d'ús humà i veterinari [68] i l'avaluació de riscos [69, 70], i fruit d'aquest treball va sorgir l'any 2004 una directiva de la Comunitat Europea, que ha entrat en vigor a partir de l'1 de gener de 2006. Aquesta directiva, que modifica la Directiva 2001/82/CE, estableix un codi comunitari sobre medicaments veterinaris [71].

En aquest punt és essencial reprendre la classificació citada prèviament dels contaminants en el medi ambient, segons la qual els fàrmacs són considerats com a 'Contaminants Emergents'. En realitat no s'ha de parlar de contaminants emergents (*emergent pollutants*), sinó de '**problemàtica emergent**' (*emergent concern*), perquè el que és realment 'emergent' és la comprensió de les implicacions que té la presència d'aquests contaminants en el medi, i aquest aspecte és el que realment ja s'ha

començat a tractar amb profunditat. Els productes farmacèutics han estat detectats en el nostre entorn des de fa anys, i per tant no és un problema nou, però sí que encara es desconeix en profunditat tot allò que es refereix a les rutes (*occurrence*), la destinació (*fate*), els efectes (*effects*) i els riscos (*risks*) reals que se'n deriven de la seva presència.

Evidentment, els avenços en les tècniques de detecció analítica han possibilitat que, any rera any, tota aquesta problemàtica s'hagi anat fent més palesa. Els nivells traça i ultra-traça que avui dia es poden assolir en la quantificació de contaminants orgànics en el medi obren tota una perspectiva que les directives europees i internacionals han d'anar avaluant i posant sota control amb criteri. Charles Daughton va visionar molt adientment aquesta qüestió [72]: tot parafrasejant Albert Einstein (*"not everything that can be counted counts, and not everything that counts can be counted"*) va extreure un corol·lari aplicable al seguiment mediambiental:

*"Not everything that can be measured is worth measuring,
and not everything worth measuring is measurable"*

És a dir, d'una banda l'espectre de contaminants ambientals identificats és tan sols una part del total (possiblement una part petita), i de l'altra banda la importància real del conjunt de compostos detectats pel que fa als efectes que poden provocar s'ha d'avaluar convenientment.

A la Taula 4.-1 es mostren els grups terapèutics dels medicaments que han rebut major atenció científica. És evident que aquest recull suposa tan sols una petita mostra respecte a la magnitud real de la problemàtica. Molts PPCPs no apareixen en la Taula 4.-1, simplement perquè encara no s'han dut a terme estudis concertats d'avaluació mediambiental sobre ells.

Taula 4.-1 Grups terapèutics i exemples de *PPCPs* detectats en mostres mediambientals [8].

Grup terapèutic	Noms genèrics de fàrmacs	Noms comercials
<i>NSAIDs</i>	Paracetamol	Tilenol
	Diclofenac	Voltaren
	Ibuprofè	Advil
Antimicrobials	Fluoroquinolones	(molts)
Antiepilèptics	Carbamazepina	Tegretal
Betabloquejants	Metoprolol	Lopressor
Antineoplàsics	Ciclofosfamida	Cicloblastin
Antisèptics	Triclosan	Irgasan
Contraceptius	β -estradiol	Diogin
Broncodilatants	Albuterol	Ventolin
	Clofibrat	Atromid-S
Reguladors de lípids	Gemfibrozil	
Fragàncies	Fragàncies policíclics	Celestolide
Anti-ansietat / Hipnòtics	Diazepam	Valium
Protectors solars	Metilbenzilidè	Eusolex 6300
Agents de contrast	Diatrizoat	Hypaque

Per acabar, val la pena citar breument alguns dels nombrosos treballs d'àmbit ambiental que en els últims anys s'han centrat en diversos compostos pertanyents a algun dels grups terapèutics esmentats. A diferència de l'aspirina o la cafeïna, que han estat identificades en aigües residuals des de fa anys, la identificació massiva de *PPCPs* de més de 10 grups terapèutics en tot tipus d'aigües va començar a partir dels anys 80, per bé que sobretot a la dècada dels anys 90 quan va sorgir l'interès més notable:

Boreen i col. [73] han publicat un recull, amb 310 cites, sobre la fotodegradació de fàrmacs en el medi aquàtic. A tall d'exemple, en aigües naturals el triclosan i el diclofenac reflecteixen la importància de la fotoquímica pel que fa a la persistència d'alguns PPCPs, donat que la fotòlisi és el procés dominant en l'eliminació d'ambdós compostos.

L'antiepilèptic carbamazepina, que presenta una baixa biodegradabilitat, ha estat un fàrmac bastant estudiat pel que fa a la seva destrucció mitjançant diversos mètodes, com per exemple l'ozonització, que és efectiva en la destrucció del compost però insuficient en la seva mineralització [74]. Aquest mateix procés ha estat aplicat també en l'eliminació de l'antibiòtic amoxicilina [75] i a nivell de planta pilot per al tractament d'efluents d'aigües residuals municipals que contenen fàrmacs [76]. Huber i col. [77] han estudiat l'oxidació de fàrmacs mitjançant diòxid de clor, i conclouen que el ClO₂ és efectiu tan sols sobre determinades classes de compostos (per exemple, estrògens, antiinfecciosos de tipus sulfonamides i antibiòtics macròlids). També s'han aplicat tractaments biològics per a l'eliminació de fàrmacs. D'entre aquests estudis cal destacar els duts a terme per Ternes i col. [78, 79]. Per últim, Larsen i col. [80] ofereixen una visió sobre diferents tecnologies per al tractament d'efluents residuals en el cas de la indústria farmacèutica.

En aquesta tesi es presenten i discuteixen els resultats obtinguts en els tractaments de degradació i mineralització de tres substàncies d'ús farmacèutic: el paracetamol, l'àcid clofíbric i el clorofè.

5. TECNOLOGIES PER AL TRACTAMENT D'AIGÜES / WATER REMEDIATION TECHNOLOGIES

El 16 d'agost de 2006 es podia llegir el següent titular al diari 'El Mundo':

"La crisi de la mancança d'aigua afecta ja a parts iguals a països rics i pobres"

Contràriament al que es pensa, doncs, la crisi de l'aigua no només afecta als països pobres. Cada any s'aguditza encara més la mancança d'aigua i la disminució de la seva qualitat en els països més rics del món. Poc abans de tenir lloc la Setmana Internacional de l'Aigua, l'organització Fons Mundial de la Natura (*World Wild Foundation, WWF/Adena*) va donar a conèixer un informe de 30 pàgines que portava per títol "Països rics, pobres en aigua", en el qual es dona una visió panoràmica dels problemes de l'aigua en els països desenvolupats. Europa en concret es troba a l'inici d'una crisi perquè fenòmens hídrics extrems l'amenacen. Les causes d'aquesta crisi hídrica inclouen: glaceres europees en regressió, canvi climàtic, sequeres, major demanda pel turisme a la Mediterrània, mala gestió de l'aigua, contaminació de les aigües subterrànies, pèrdua de zones humides, extraccions il·legals, risc de

canalització del Danubi, desaladores de l'aigua marina, irregularitats en la pluvimetria i infraestructures hidrològiques (transvasos, presses). Tot plegat fa que les previsions siguin poc esperançadores de cara a l'any 2070.

Nacions com Austràlia (el continent més sec del món veu en la salinització una greu amenaça per a l'agricultura), Estats Units (que pateix un ús insostenible de l'aigua, cosa que impedeix la regeneració dels aqüífers), o Japó (malgrat l'abundància de pluges, la contaminació de l'aigua és un greu problema) són analitzades en profunditat, però és a Espanya a qui més pàgines es dediquen en l'informe.

De manera general, els orígens de la contaminació de l'aigua es poden dividir en dos categories: orígens directes i orígens indirectes. En els directes s'engloben els efluents d'indústries, refineries o plantes de tractament d'aigües; entre els indirectes es troben les entrades de contaminants a través dels sòls i aigües subterrànies, i des de l'atmosfera a través de les pluges. Indubtablement, doncs, una de les característiques que millor defineix la societat actual dels països preferentment desenvolupats o industrialitzats és la producció de residus: aproximadament, el 23% de la població mundial viu en països desenvolupats, consumeix el 78% dels recursos i produeix el 82% dels residus [81]. Fins fa relativament pocs anys, l'avocament de residus a l'entorn natural ha estat la manera d'eliminar-los, però la capacitat auto-regeneradora del medi ambient ha deixat de ser suficient. Per exemple, les aigües subterrànies abasteixen aproximadament del 65% de l'aigua potable de tota Europa, i també s'hi han detectat nivells importants de contaminació. Com a dada significativa, l'any 2004 més de set milions de compostos orgànics i inorgànics estaven comercialment disponibles, dels quals tan sols un quart de milió són regulats per alguna organització mediambiental [48].

Amb tota aquesta perspectiva, en els últims anys els tractaments d'aigües residuals s'han anat implantant amb força. Aquest fet pot explicar-se per tres factors:

- (i) Legislació més estricta: en aquest punt cal remarcar que, reflectint aquesta nova consciència, la Unió Europea ha posat l'accent en la necessitat d'adoptar mesures contra la pol·lució aquàtica de cara a aconseguir una progressiva reducció. La Directiva 2000/60/EC del Parlament Europeu estableix un marc d'acció comunitària en el camp de la política de l'aigua [82], i s'ha adoptat una proposta per a una nova i ambiciosa estratègia ambiental que assenyala les prioritats d'acció durant els propers cinc o deu anys [83].
- (ii) Disminució dels recursos hídrics, cada cop més acusada a causa de l'inexorable canvi climàtic i altres punts esmentats.
- (iii) Consciència mediambiental més arrelada i major preocupació social, amb una pressió creixent dels mitjans de comunicació i de la comunitat científica.

Més del 25% de la població mundial pateix problemes sanitaris i malalties relacionades amb l'aigua. Segons l'Organització Mundial de la Salut (OMS), el 80% de les malalties que afecten a la població mundial estan directament relacionades amb la qualitat de l'aigua (gastroenteritis, paludisme, còlera, etc.). D'altra banda, l'ús de l'aigua en l'ambient domèstic i industrial genera una gran quantitat d'aigües residuals, preferentment en els països desenvolupats.

En definitiva, com que la mancança de recursos hidrològics és preocupant i, a més, els efluent residuals tenen un efecte molt negatiu en el medi ambient si hi són retornats directament, es requereix el desenvolupament i aplicació de tecnologies de tractament d'aigües que possibilitin la reutilització en condicions segures. Està demostrada la presència d'un gran nombre de contaminants orgànics, i amb freqüència un ús exagerat dels productes farmacèutics accentua aquesta tendència.

Els mètodes i processos utilitzats en el tractament d'aigües naturals i residuals, siguin clàssics o moderns, han de ser per damunt de tot respectuosos amb el medi ambient. Els esforços es centren en la consecució de mètodes oxidatius potents que assoleixin la mineralització completa dels contaminants orgànics en medi aquós (és a dir, la conversió total de la matèria orgànica en CO₂, H₂O i ions inorgànics), sense oblidar però que cal optimitzar els processos per tal que siguin econòmicament viables. De manera general, es pot observar que en els processos clàssics les vies d'oxidació químiques, electroquímiques i fotoquímiques s'empren independentment. Per contra, en els anomenats Processos Electroquímics d'Oxidació Avançada (EAOPs) habitualment s'assisteix a l'oxidació electroquímica amb la presència de catalitzadors (Fe²⁺, Cu²⁺) i/o llum UV amb la finalitat de degradar totalment els compostos i/o intermedis difícilment oxidables, obtenint d'aquesta manera processos més efectius.

Les tecnologies aplicades en el tractament de contaminants orgànics presents en les aigües, són molt variades [84, 85], però de manera general es poden classificar en tres grans grups [86]: tecnologies d'aïllament, tecnologies de separació i tecnologies transformadores. La majoria de les tecnologies d'aïllament i separació corresponen als anomenats tractaments primaris, i entre les transformadores es troben tractaments secundaris (processos biològics) i terciaris (la resta de tecnologies transformadores).

La idea que s'imposa en l'actualitat és combinar una sèrie de tecnologies que successivament vagin acondicionant els efluent contaminats i disminuint la seva toxicitat, de cara a la destrucció total dels mateixos, ja que aquesta és una manera d'operar més efectiva i econòmica.

5.1. TECNOLOGIES D'AÏLLAMENT / ISOLATION TECHNOLOGIES

Són tècniques d'estabilització i solidificació en les quals els residus s'aïllen tot encapsulant-los a l'interior d'un sòlid o bé d'uns cristalls, que interessa que presentin certa estabilitat.

5.2. TECNOLOGIES DE SEPARACIÓ / SEPARATION TECHNOLOGIES

Utilitzen mètodes físics, que no alteren l'estructura química del contaminant i permeten la recuperació i reutilització dels subproductes. Aquests mètodes són aplicats àmpliament a causa del seu baix cost, éssent d'ús habitual en el tractament d'aigües de consum. Requereixen, però, postractaments per eliminar el contaminant del nou medi.

Entre aquests mètodes cal citar:

➤ **Processos de membrana controlats per la pressió:**

Aquests mètodes inclouen: la Microfiltració, l'Ultramicrofiltració, la Nanofiltració i l'Òsmosi inversa. Tots utilitzen membranes permeables per aconseguir la separació solut-dissolvent. Són emprats, per exemple, en la desalinització de l'aigua marina. La membrana és un filtre selectiu, que permet el pas del dissolvent en aplicar pressió, que és la força motriu. En l'òsmosi inversa únicament l'aigua pot travessar la membrana perquè els porus són sempre de mida molt reduïda, mentre que en els processos de filtració la retenció de soluts és variable perquè s'empren membranes amb una grandària de porus significativament major.

➤ Destil·lació:

És la tècnica de separació més extesa, malgrat l'enorme consum energètic que suposa, tant en l'etapa d'escalfament com durant el refredament.

Aquests processos tèrmics inclouen la destil·lació d'efecte múltiple (*Multiple Effect Distillation, MED*) i la compressió mecànica per vapor (*Mechanical Vapor Compression, MVC*).

➤ Coagulació:

Consisteix en la desestabilització de suspensions col·loïdals per reducció de les forces que tendeixen a mantenir separades les partícules entre sí, i per tal d'aconseguir-ho s'afegeix l'agent coagulant $Al_2(SO_4)_3$.

➤ Floculació i Sedimentació:

En la floculació es formen uns agregats a partir de partícules desestabilitzades de mida col·loïdal mitjançant la formació d'enllaços químics, contràriament a la coagulació, en què la força dominant és de tipus electrostàtic. El propòsit de la floculació és aconseguir un règim d'agitació tal que es produeixin múltiples col·lisions entre els col·loïdes per tal de formar grans flocs. En la sedimentació, els agregats obtinguts en el floculador es deixen sedimentar.

➤ Adsorció en carbó actiu:

Es fan servir negres de fum amb superfícies específiques molt grans per a transferir els contaminants des de la fase aquosa cap a la superfície del carbó. S'empra bastant en el control del color i de l'olor.

➤ Extraccions líquid-líquid o líquid-sòlid

L'efectivitat d'aquestes tècniques senzilles depèn de la constant de repartició.

➤ Arrossegament amb corrent d'aire:

La tècnica anomenada *air stripping* implica la transferència dels compostos orgànics volàtils des de la fase líquida a la fase gasosa mitjançant un augment de l'àrea de contacte aire/aigua. En el cas d'efluents residuals tèxtils aquesta és una tècnica de pretractament que presenta bons resultats [87].

5.3. TECNOLOGIES TRANSFORMADORES / *TRANSFORMATION TECHNOLOGIES*

Són les que transformen els contaminants, i no tan sols els transfereixen d'una fase a una altra.

5.3.1. Processos convencionals / *Conventional processes*

En aquest apartat es descriuen: els processos convencionals d'oxidació química, els processos biològics, la incineració i les tecnologies de plasma.

No entrarem a comentar dos tecnologies molt interessants: la tecnologia de reducció per electrons solvatats (*Solvated Electron Technology, SET*), que són també una alternativa versàtil per al tractament de contaminants i es basen en la generació d'electrons solvatats, a partir d'una mescla Na/NH₃, emprats en la reducció de compostos orgànics [88]; i els processos que utilitzen barreres reactives permeables (*Permeable Reactive Barriers, PRBs*) de metalls de valència zero (per exemple, el ferro metàl·lic) o d'altres materials (òxids metàl·lics, aluminosilicats, etc.) per a eliminar els contaminants físicament o químicament [89].

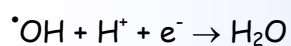
5.3.1.1. Mètodes clàssics d'oxidació química

/ Classical methods for chemical oxidation

Els mètodes químics consisteixen en l'addició d'oxidants químics a les aigües per tal d'eliminar la càrrega orgànica present. S'utilitzen bastant a escala industrial per a descontaminar aigües residuals que contenen productes orgànics en baixes concentracions, perquè a concentracions elevades i grans volums d'efluents aquests mètodes perden efectivitat. En la Taula 5.-1 es mostren els potencials estàndard de reducció dels oxidants més comuns, cosa que dóna idea de la seva capacitat oxidativa enfront dels compostos orgànics. Es pot observar que el potencial de reducció estàndard per al radical hidroxil és 2,80 V (Reacció 5.-1).

Taula 5.-1 Potencials estàndard de reducció dels agents oxidants més habituals [90].

Agent oxidant	E° / V (25 °C)
Fluor	3,03
Radical hidroxil	2,80
Ozó	2,07
Ió ferrat	2,20
Peròxid d'hidrogen	1,78
Radical hidroperoxil	1,70
Ió permanganat	1,68
Diòxid de clor	1,57
Àcid hipoclorós	1,49
Clor	1,36
Oxigen	1,20
Brom	1,09
Iode	0,54



$$E^\circ = 2,80 \text{ V}$$

Reacció 5.-1

Els oxidants químics més usuals són:

➤ Oxigen:

Representa una opció econòmicament atractiva, però és un oxidant bastant dèbil, éssent difícil l'assoliment de la mineralització total dels contaminants orgànics.

➤ Clor:

Es tracta d'un oxidant fort i molt econòmic, i per aquesta raó la cloració ha estat un mètode molt eficaç en el tractament d'aigües residuals i de consum, però la formació de compostos organoclorats amb gran poder nociu, com per exemple els trihalometans (THMs), i d'intermedis de cloració amb una baixa inoqüitat [91] ha impulsat la recerca de processos alternatius amb un cost ambiental menor.

➤ Permanganat de potassi:

És un oxidant més potent que el clor, fàcil de manipular i estable en un ampli rang de pH. En canvi, el seu cost econòmic és més elevat, i un cop finalitzat el seu ús deixa un residu sòlid de MnO_2 .

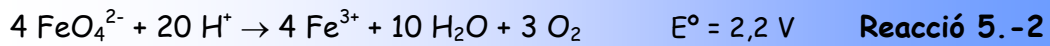
➤ Peròxid d'hidrogen:

És ambientalment compatible, ja que en descomposar-se genera aigua i oxigen. A més de presentar un elevat potencial d'oxidació, es pot combinar amb catalitzadors per tal de generar radicals hidroxil (processos Fenton), que tenen un poder oxidant encara més important.

➤ Ió ferrat:

L'ió ferrat, $Fe(VI)$ o FeO_4^{2-} , ha suscitat gran interès pel que fa a la seva aplicació en bateries recarregables d'alta densitat energètica i en la destrucció de contaminants mediambientals. La generació electroquímica d'ió ferrat en medi no alcalí, assolida recentment emprant ànodes de *BDD* [92], obre una nova opció

per al tractament de contaminants mercès al seu elevat potencial (Reacció 5.-2), l'elevada reactivitat que presenta i la inoqüitat dels productes formats:



A més de l'elevat poder oxidant, l'ió ferrat posseeix la capacitat de coagulació a través de la formació d'hidròxid de Fe(III).

Aquesta espècie oxidant s'ha aplicat a la desinfecció d'aigües, la degradació de compostos orgànics recalcitrants o el tractament de contaminants emergents com els agents disruptors endocrins [93, 94]. Com a principal inconvenient cal esmentar l'elevat cost de preparació de reactius de Fe(VI) sòlid.

➤ Ozó:

Encara és més oxidant que els anteriors, però molt més tòxic i de difícil manipulació en grans quantitats. Presenta el gran inconvenient de la inestabilitat, motiu pel qual ha de generar-se 'in situ', exigint un gran consum elèctric. Encara més, la baixa solubilitat de l'ozó en aigua minimitza la probabilitat de contacte entre aquesta molècula i el contaminant orgànic, fet que disminueix molt la capacitat degradativa dels processos d'ozonització.

➤ Radical hidroxil:

És un dels agents de major poder oxidant, només inferior al del fluor, i a això cal afegir que no és tòxic ni corrosiu pels equipaments. La seva limitació és que presenta una baixa difusió en el medi aquós, i pot ser destruït per inhibidors naturals presents en les aigües, principalment carbonats i bicarbonats.

En altres paraules, segons Munter [95] es pot fer una relació segons el poder d'oxidació relatiu i n'obtindríem: radical hidroxil 2,05, ozó 1,52, peròxid d'hidrogen 1,31, permanganat 1,24, àcid hipoclorós 1,10, clor 1,00.

5.3.1.2. Mètodes biològics / *Biological methods*

Són els més utilitzats quan es tracten volums considerables d'aigües residuals, especialment quan tenen un gran contingut de biomassa. Empren microorganismes que s'alimenten dels contaminants biodegradables.

Presenten dos grans inconvenients:

- (i) El temps de residència en les basses es pot allargar fins a 28 dies, fet que en algunes ocasions limita la seva aplicabilitat.
- (ii) Contaminants orgànics com els herbicides, pesticides, fàrmacs i productes de cura personal no es poden eliminar completament i, fins i tot, poden inhibir aquests processos i aniquilar els cultius bacterians.

Per tant, cal plantejar pretractaments que acondicionin els efluents abans d'aplicar els processos biològics.

5.3.1.3. Incineració / *Incineration*

És un dels processos més implantats, però requereix un gran aport energètic quan les aigües són poc concentrades, amb una Demanda Química d'Oxigen (*Chemical Oxygen Demand, COD*) menor de 300000 ppm. Com a afegit, aquests tractaments presenten emissions considerables de compostos perillosos, i requereixen llargues distàncies de transport dels residus a una instal·lació central [96].

5.3.1.4. Tecnologies de plasma / *Plasma technologies*

En els últims anys s'ha desenvolupat un seguit de tecnologies de plasma amb aplicacions mediambientals: processos tèrmics i processos no tèrmics.

En les tecnologies tèrmiques de plasma es dona la descomposició quasi total dels compostos, generant àtoms i petites molècules. Alguns dels avantatges que presenten aquests processos són: la possibilitat de controlar la temperatura en un ampli rang, el poc temps requerit per a la transformació, o la possibilitat d'automatització. En contra està el fet que es tracta de tecnologies de cost elevat a causa de l'aport energètic requerit. S'han aplicat per exemple en el tractament d'efluents residuals mèdics, o de substàncies líquides supertòxiques com els bifenils policlorats (*Polychlorinated biphenyls, PCBs*) [97].

Entre les tecnologies no tèrmiques cal destacar els processos de plasma humit (*humid air plasma*), també anomenats d'arc elèctric (*gliding arc* o '*glidarc*'). En aquest cas es generen espècies intermèdies reactives (NO^\bullet , $^\bullet\text{OH}$) a partir de descàrregues elèctriques [98, 99]. En realitat es tracta d'un plasma a pressió atmosfèrica i a temperatura lleugerament superior a l'ambient (*quenched plasma*). El plasma té una funció combinada acidificant i oxidant sobre els contaminants. Es tracta, doncs, d'una tècnica fàcil d'utilitzar (temperatura ambient i pressió atmosfèrica), i els costos econòmics i energètics són baixos. Com que entre les espècies que es formen es poden trobar radicals hidroxil, aquests processos es poden classificar també com a Processos d'Oxidació Avançada.

5.3.2. Processos d'Oxidació Avançada

/ Advanced Oxidation Processes (AOPs)

Els Processos d'Oxidació Avançada van ser definits per Glaze i col. en 1987 [100]:

“near ambient temperature and pressure water treatment processes which involve the generation of hydroxyl radicals in sufficient quantity to effective water purification”

És a dir, que tradicionalment es considera que els AOPs involucren processos degradatius en què intervenen espècies molt oxidants i alhora molt inestables (el temps de vida mitjana s'estima inferior a 70 ns en l'aigua [101]), principalment el radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$) [102-104]. En medi fortament alcalí, aquests radicals es troben en la seva forma conjugada, l'anió radical oxigen $\text{O}^{\bullet-}$ ($\text{pK}_a = 11,9$), que reacciona més lentament per atac nucleòfil. El radical hidroxil pot ser generat a través de varis mètodes, i com reflexa la Taula 5.-1 és l'agent més oxidant de matèria orgànica per darrera del fluor.

Els radicals hidroxil actuen de manera no selectiva sobre els compostos orgànics, i poden fer-ho amb tres tipus d'atac inicial:

1. Abstracció d'un àtom d'hidrogen per part del radical hidroxil, formant aigua.
2. Addició electròfila del radical a un doble enllaç (és a dir, hidroxilació).
3. Transferència electrònica.

L'atac de tipus 1 és típic dels alcans i alcohols (éssent la constant de velocitat de la reacció entorn a $10^6\text{-}10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), mentre que el de tipus 2 és dóna per a olefines i aromàtics (éssent la constant de velocitat de la reacció entorn a $10^8\text{-}10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

D'entre els compostos aromàtics, els que presenten grups activants (-OH, -NH₂) reaccionen més ràpidament que els que tenen grups desactivants (-NO₂, -COOH), i els monosubstituïts ho fan amb més rapidesa que els polisubstituïts. Els substituents activants orienten l'entrada del radical hidroxil en les posicions orto i para, mentre els substituents desactivants orienten en posició meta. El mecanisme de reacció dels radicals hidroxil amb els compostos aromàtics substituïts està descrit en presència i absència d'oxigen [105]. Els atacs successius dels radicals sobre l'anell aromàtic el fragilitzen de tal manera que arribat un punt es produeix l'obertura o trencament, amb l'alliberament de compostos alifàtics insaturats com els àcids monocarboxílics i dicarboxílics (àcid fumàric, àcid malèic, etc.). En la literatura es troben moltes dades cinètiques per a les reaccions d'ordre dos entre els radicals hidroxil i alguns substrats orgànics (àcid benzoïc, àcid salicílic, àcid oxàlic, etc.), però n'hi ha molt poques per a l'oxidació de contaminants ambientals.

Després de l'addició del radical hidroxil es generen radicals orgànics lliures R[•] que reaccionen amb molècules d'oxigen i generen peroxiradicals, produint reaccions en cadena que finalitzen amb la mineralització completa del contaminant [106].

La formació dels intermedis durant la degradació és un aspecte que depèn de molts factors: el nombre de radicals hidroxil i la presència d'altres radicals, la quantitat d'agents segrestadors de radicals, la concentració de contaminant i d'ions Fe(II) o Fe(III), etc.

Els AOPs presenten certes característiques que els defineixen com a tecnologies prometedores de cara al tractament d'aigües:

- (i) Són mètodes molt efectius en la destrucció de baixes concentracions de compostos aromàtics.

- (ii) Són capaços d'aconseguir la conversió a CO₂, H₂O i ions inorgànics, mostrand una reactivitat no selectiva que minimitza l'acumulació d'intermedis de degradació tòxics.

- (iii) Presenten bona eficiència en la destrucció de contaminants.

L'inconvenient principal és l'elevat cost econòmic, causat per l'ús de reactius cars i/o un consum energètic important.

Les diverses tecnologies incloses en els *AOPs* no es troben al mateix nivell de desenvolupament ni de comercialització [107]. Segons Hancock [108] i Blesa [109] es pot parlar del rang d'aplicació d'alguns d'aquests processos en funció del cabal i del contingut de matèria orgànica de l'efluent a tractar. Així, les tecnologies basades en la radiació UV i l'ozonització són preferibles a cabals i continguts de matèria baixos, els processos biològics són adients quan els continguts de matèria orgànica i el cabal de l'efluent són mitjans, i en els casos en què el contingut orgànic és elevat, la incineració és ideal quan els cabals són baixos i els processos d'oxidació humida són més adients a cabals elevats.

Alguns llibres [110, 111] i excel·lents articles científics [107, 112, 113] fan una revisió detallada dels *AOPs* aplicats amb més freqüència al tractament d'aigües residuals, males olors o fangs. Altres documents es centren en un determinat tipus de processos [114]. Algunes publicacions permeten concloure que les despeses totals requerides pels *AOPs* són comparables a les de les tècniques convencionals [115]. En totes aquestes fonts bibliogràfiques es troba una explicació més àmplia dels processos que a continuació es comenten.

La multitud de congressos que es celebren sobre *AOPs* dóna idea de la inquietud amb què es veu la problemàtica de la contaminació del medi aquàtic, així com de la

confiança dipositada en aquests mètodes com a punt clau de cara als tractaments que s'han d'aplicar [116-122].

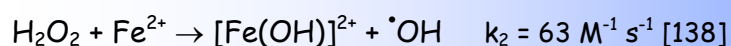
5.3.2.1. AOPs basats en H_2O_2 / H_2O_2 -based AOPs

El peròxid d'hidrogen, H_2O_2 , és un oxidant químic eficient per a diversos processos de descontaminació. L'obtenció de H_2O_2 es va desenvolupar cronològicament primer en base a processos inorgànics, a continuació electroquímics i, finalment, a processos orgànics d'autooxidació. Va ser preparat per primer cop per Thenard l'any 1818, per reacció de peròxid de bari amb àcid nítric, i inicialment es va emprar per a reduir l'olor desagradable en les STPs. La primera producció industrial data del 1853 (descoberta per Meidinger i demostrada per Berthelot el 1878), quan es va produir a partir de l'oxidació anòdica de l'àcid sulfúric o dels bisulfats, procés que genera persulfat, i seguidament hidròlisi i destil·lació [123]. En el 1882, Traube va obtenir H_2O_2 per reducció catòdica d'oxigen dissolt [124] En l'actualitat el procediment més consolidat a escala industrial és el de l'oxidació catalítica de l'antraquinona (anomenat 'AO-process') desenvolupat entre 1935 i 1945 [125], encara que en la indústria paperera està bastant extès un procés de reducció d'oxigen en càtodes base C desenvolupat per Dow Chemical. El peròxid d'hidrogen, però, no és un oxidant excel·lent per sí mateix en la majoria de casos, de manera que cal combinar-lo amb llum UV, certes sals de metalls o ozó per a assolir resultats satisfactoris.

➤ Reactiu de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}):

El reactiu de Fenton és la base de molts AOPs i EAOPs, i es fonamenta en la mescla de peròxid d'hidrogen i una sal de Fe^{2+} o d'altres catalitzadors (Cu^{2+} , Ti^{3+} , Mn^{2+} , Sn^{2+}) en medi àcid. Efectivament, el pH condiciona l'efectivitat catalítica del ferro, establint-se que el pH òptim és proper a 2,8. A aquest pH la concentració de Fe^{2+} disponible en dissolució és màxima enfront dels hidrats de Fe(III) de naturalesa col·loidal que descomposen el peròxid d'hidrogen.

La utilitat de la reacció de Fenton en l'oxidació de compostos orgànics (descrita inicialment per Henry John Horstman Fenton en 1894 [126]) (Reacció 5.-3) no va ser reconeguda fins als anys 30, un cop suggerit el mecanisme radicalari per part de Haber i Weiss [127-130]. És per això que s'acostuma a anomenar 'reacció Haber-Weiss' (1934), la qual és un exemple específic de la reacció de Fenton. Més endavant va ser extensament tractada per Merz i col. [131], Barb i col. [132, 133], i Walling [134, 135]. Més acuradament, però, el popularment conegut com a 'cicle Haber-Weiss' s'hauria d'anomenar 'cicle Haber-Willstätter', donada la prioritat cronològica (1931) [136, 137].



Reacció 5.-3

La reacció de Fenton es fonamenta en la transferència electrònica entre el peròxid i el catalitzador homogeni [139]. El mecanisme en termes d'una esfera externa s'ha de descartar per raons termodinàmiques, de manera que tot apunta a un mecanisme d'esfera interna (*inner sphere mechanism*) que implica un complex de transició [Fe(II)-H₂O₂] [140].

La formació de radicals hidroxil ha estat provada químicament, incloent mètodes espectroscòpics (*spin-trapping*) [141-143], encara que hi ha autors que sostenen un mecanisme no radicalari amb la intervenció de l'ió ferril (Fe^{IV}O²⁺) [144-146]. L'existència d'aquesta última espècie sembla confirmada [147-150], i inclús alguns treballs desmenteixen l'acció dels radicals hidroxil en les reaccions de Fenton. La veritat és que en trobar-se en concentracions tan baixes i pel fet de tenir un temps de vida molt curt, la detecció dels agents oxidants es fa difícil. De tota manera, la postura més raonable indica que ambdós opcions coexisteixen, i en funció de les condicions d'operació predomina una o l'altra [112]. Yamazaki i col. [151] efectuen una interessant discussió al respecte, tot arribant a identificar fins a tres espècies oxidants: radicals hidroxil lliures, radicals hidroxil quelats amb espècies de ferro, i una espècie hipervalent de ferro que podria ser l'ió ferril.

Sigui com sigui, es tracta de dues línies d'investigació, de les quals la més consolidada és la que aposta pel paper rellevant dels radicals hidroxil, i sobre aquesta visió clàssica de la reacció de Fenton es basen els resultats presentats en aquesta memòria.

L'aparició de l'espècie $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ com a forma de Fe(III) a pH 2,8 (s'ha comentat anteriorment que és el pH òptim) té un paper clau, com més endavant es veurà en el procés foto-Fenton. En la Figura 5.-1 s'observa que en una dissolució a pH = 0 el catió Fe^{3+} existeix com a $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, i a mesura que augmenta el pH passa a formar hidroxocomplexos, de manera que a pH 2,8 una meitat del Fe(III) es troba lliure i l'altra meitat està en forma de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$. Els complexos $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ i $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ catalitzen la descomposició del H_2O_2 . A pH > 5 el Fe(III) precipita en forma d'hidròxid de ferro, $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

D'altra banda, a pH < 6 el Fe(II) es presenta principalment en forma de complex aquós, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ o Fe^{2+} , en equilibri amb la seva forma conjugada, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$. Quan pH > 7, passa per la forma $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$, i precipita com a $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_{(s)}$ a pH ≥ 8 .

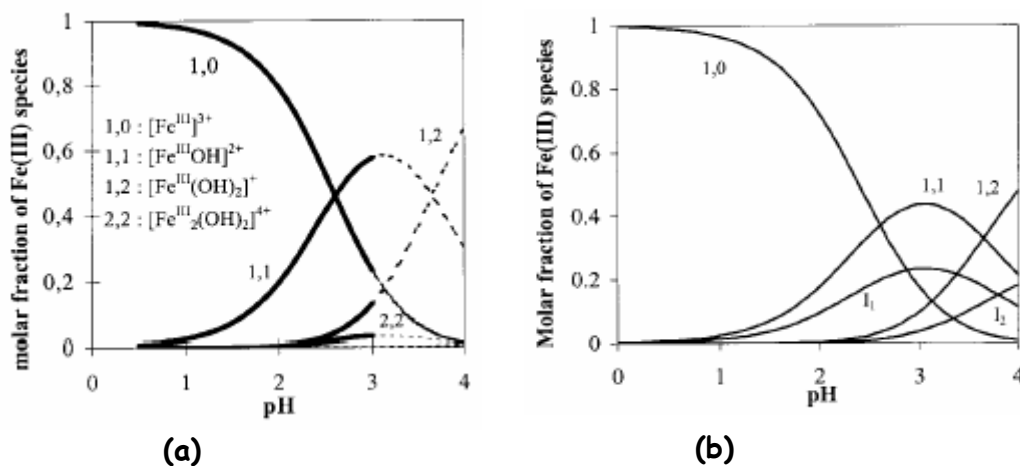
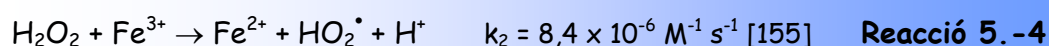


Figura 5.-1 Especiació (espècies solubles) del Fe(III) en medi aquós en funció del pH: (a) en absència de H_2O_2 i $[\text{Fe}(\text{III})] = 1 \text{ mM}$, (b) en presència de H_2O_2 0,5 M i $[\text{Fe}(\text{III})] = 0,5 \text{ mM}$ [152].

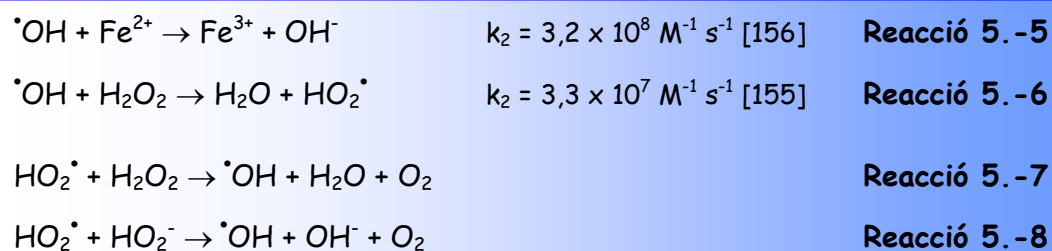
En definitiva, els processos Fenton exigeixen un control estricte del pH de la dissolució tractada perquè:

- (i) Si el pH és massa àcid (pH < 2,5) els protons tenen un efecte de segrestadors de radicals hidroxil [153, 154], i a més s'inhibeix la Reacció 5.-4.
- (ii) A pH > 4 hi ha menys Fe(II) com a Fe²⁺ i Fe(III) en forma de [Fe(OH)]²⁺.

L'eficàcia de la reacció de Fenton depèn de la capacitat per regenerar el Fe²⁺ a partir de les espècies de Fe(III). La reacció més important en aquest sentit és la del Fe³⁺ amb el H₂O₂ per donar Fe²⁺ i el radical hidroperoxil, HO₂[•], de menor poder oxidant que l'hidroxil (Reacció 5.-4):



En absència de substrat orgànic, el radical hidroxil oxida un altre ió Fe²⁺ (Reacció 5.-5) o bé el propi H₂O₂ (Reacció 5.-6), i el radical hidroperoxil pot regenerar més radicals hidroxil (Reaccions 5.-7 i 5.-8):



Però si el medi aquós és àcid, entre pH 2,0 i 6,0 (ja que a pH més alcalí poden precipitar partícules d'hidròxid de Fe(III)) i conté un contaminant orgànic RH, el radical hidroxil l'oxida tot deshidrogenant-lo (Reacció 5.-9). El radical R[•] que apareix pot regenerar el Fe²⁺, produint el catió R⁺ (Reacció 5.-10) que pot formar el derivat ROH (Reacció 5.-11). El radical R[•] pot alternativament oxidar el Fe²⁺ (Reacció 5.-12) o bé dimeritzar-se (Reacció 5.-13):

$\cdot\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	Reacció 5.-9
$\text{R}\cdot + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Fe}^{2+}$	Reacció 5.-10
$\text{R}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{H}^+$	Reacció 5.-11
$\text{R}\cdot + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{R}^- + \text{Fe}^{3+}$	Reacció 5.-12
$2 \text{R}\cdot \rightarrow \text{R-R}$	Reacció 5.-13

La Reacció 5.-13 és de gran importància en la decoloració de dissolucions que contenen compostos orgànics com per exemple colorants.

Pera-Titus i col. [157] classifiquen les reaccions que tenen lloc en absència de contaminant com a: reaccions d'iniciació (Reaccions 5.-3 i 5.-4), reaccions de propagació de radicals (Reaccions 5.-6, 5.-7 i 5.-8) i reaccions de terminació (Reacció 5.-5, i Reaccions 5.-14 a 5.-17):

$\text{HO}_2\cdot + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	$k_2 = 1,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [158]	Reacció 5.-14
$\text{HO}_2\cdot + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$k_2 = 2,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [158]	Reacció 5.-15
$\cdot\text{OH} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_2 = 0,7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [155]	Reacció 5.-16
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$k_2 = 5,2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [155]	Reacció 5.-17

Hi ha, però, certes molècules com els hidrogencarbonats, els carbonats o el *t*-butil alcohol que actuen com a segrestadors de radicals hidroxil en el medi, fent disminuir l'efectivitat dels processos perquè a canvi generen radicals passius que no reaccionen amb la matèria orgànica i condueixen a la terminació de les reaccions (Reaccions 5.-18 i 5.-19):

$\cdot\text{OH} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^{\cdot-}$	$k_2 = 3,9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [106]	Reacció 5.-18
$\cdot\text{OH} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^{\cdot-}$	$k_2 = 8,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [106]	Reacció 5.-19

Un avantatge del sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ és el seu comportament catalític, perquè el Fe^{2+} no desapareix completament a partir de les Reaccions 5.-3, 5.-5 i 5.-14, sinó que es regenera en certa mesura a partir de les Reaccions 5.-4, 5.-10 i 5.-15.

Els processos de deshidrogenació, hidroxilació i transferència electrònica, com hem indicat anteriorment, condueixen a la transformació dels contaminants orgànics en CO₂, H₂O i ions inorgànics. Certs productes d'oxidació poden quedar atrapats formant un complex amb el Fe³⁺ o bé hidroxocomplexos [130].

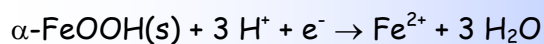
La capacitat oxidativa d'aquest reactiu s'ha confirmat amb molts compostos orgànics, com el fenol, clorofenols, colorants azoics o herbicides [154]. És freqüent el seu ús com a pretractament abans d'aplicar els mètodes biològics. Mitjançant la basificació de la dissolució al final del tractament es poden precipitar els ions metàl·lics utilitzats, i el residu generat d'aquesta manera es pot reutilitzar novament.

➤ *Reactiu Fenton-like:*

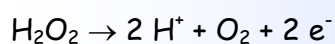
Malgrat la seva provada efectivitat, la reacció de Fenton presenta un inconvenient: el catalitzador es consumeix i costa recuperar-lo, fet que influeix negativament en l'economia del sistema. A més, cal alcalinitzar la dissolució al final del procés per tal d'eliminar els ions metàl·lics. Amb la intenció de solucionar aquests problemes s'han estudiat d'altres tipus de catalitzadors heterogenis suportats, donant lloc als anomenats 'processos heterogenis tipus Fenton' (*Fenton-like processes*) [159, 160]. En aquest cas, els radicals hidroxil es generen per la reacció entre el peròxid d'hidrogen i els ions ferro formats a partir del material suport.

D'entre els varis suports estudiats la goetita (α -FeOOH) és un dels més eficients per a la reacció *Fenton-like* gràcies a les característiques de la seva superfície i la generació d'ions Fe²⁺. Sembla una bona opció perquè es troba en els sòls i pot ser reciclada per a posteriors usos [160]. Segons Zinder i col. [161], els ions Fe²⁺ es poden formar a partir de la reducció de la goetita (Reacció 5.-20), i els electrons poden provenir de l'oxidació del H₂O₂ (Reacció 5.-21), de manera que s'obté la

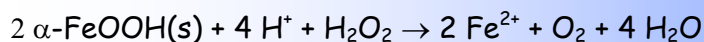
reacció global per a la producció de Fe^{2+} (Reacció 5.-22):



Reacció 5.-20



Reacció 5.-21



Reacció 5.-22

La Reacció 5.-20 juga un paper molt important en aquest procés, ja que es pot donar tota una sèrie de reaccions de dissolució de la goetita per reacció amb diverses espècies. Gurol i col. van patentar el procés amb el nom de IROX [162].

Catalitzadors alternatius a la goetita són la lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), l'hematites ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) o la limonita ($\text{FeO(OH)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Aquest procés heterogeni presenta una sèrie d'avantatges: la goetita es pot utilitzar durant molt de temps sense necessitat de regeneració o reemplaçament, la velocitat de generació de radicals hidroxil augmenta en el rang de pH 5-9, no cal irradiar amb llum UV per a regenerar el Fe^{2+} , i l'efecte dels carbonats és menys acusat. S'ha aplicat, per exemple, al tractament de sòls contaminats amb compostos orgànics, on es pot aprofitar la presència d'òxids de ferro naturals.

En algunes publicacions s'anomenen reactius *Fenton-like* a les mescles de peròxid d'hidrogen i ions metàl·lics diferents del Fe(II) o el Fe(III) : Cu(I) , Cr(II) , Co(II) , Ti(III) .

➤ Reacció de foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$):

La mineralització assolida és més notable quan els sistemes basats en la reacció de Fenton s'irradien amb llum UV (en realitat, 180-400 nm): també en aquest cas es generen radicals hidroxil a través de la reacció de Fenton, però s'evita el problema de l'alentiment del procés causat per l'acumulació dels ions $[\text{Fe(OH)}]^{2+}$

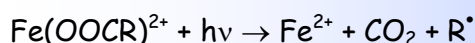
formats en la Reacció 5.-3. La manera d'evitar-ho és via la seva fotoreducció, reacció que regenera ions Fe^{2+} (Reacció 5.-23) [163]:



Reacció 5.-23

Es pot observar que, a més, es generen més radicals hidroxils, fet que contribueix positivament al procés degradatiu. L'eficiència augmenta en comparació amb els processos *dark-Fenton* i *Fenton-like* [164], i s'ha utilitzat com a mètode de pre-tractament per disminuir la toxicitat de l'aigua [165].

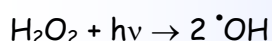
La llum UV també pot donar lloc a la fotodegradació d'intermedis, o dels seus complexos amb Fe^{3+} , com en el cas de la fotodescarboxilació dels àcids carboxílics (Reacció 5.-24) [166]:



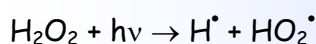
Reacció 5.-24

L'àcid oxàlic, per exemple, forma complexos que absorbeixen fortament des de 250 nm fins a 580 nm. En la Reacció 5.-24, els complexos de ferro passen per un estat excitat que exhibeix transicions de transferència de càrrega lligand-metall, assolint-se els productes radicalaris $R\cdot$.

Es poden donar també reaccions fotolítiques del peròxid d'hidrogen, que generen radicals hidroxil i d'altres oxidants més dèbils (Reaccions 5.-25 i 5.-26). Per a això són convenientes les làmpades de mercuri (*non-excimer low-pressure Hg lamps*), que presenten un 90% de l'emissió a 253.7 nm (i un 10% a 184.9 nm), o arcs de Xe/Hg:



Reacció 5.-25



Reacció 5.-26

Els primers que van estudiar la fotòlisi del peròxid d'hidrogen van ser Baxendale i col. en presència d'àcid acètic, que en ser un segregador de radicals permet fer

mesures de fotòlisi directa exclusivament [167].

La capacitat oxidativa de la reacció de foto-Fenton s'ha confirmat amb molts contaminants orgànics, com els herbicides 2,4-D i 2,4,5-T [168, 169] o els clorofenols (Figura 5.-2).

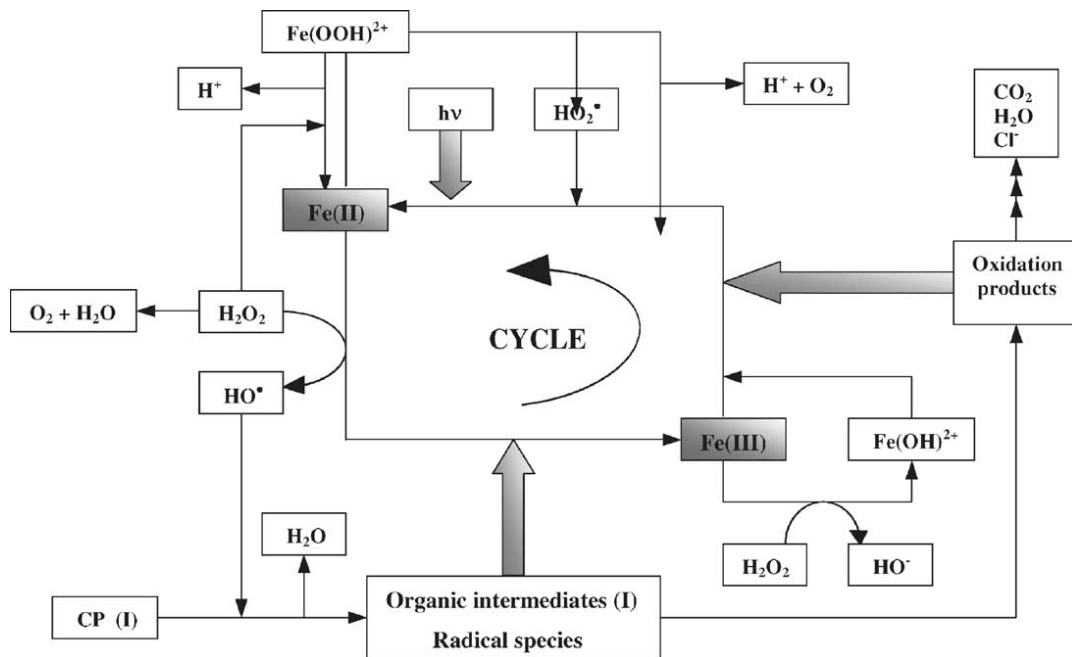


Figura 5.-2 Esquema de reaccions per als processos Fenton i foto-Fenton en degradació de clorofenols [157].

Ja que s'ha introduït en aquest punt el concepte d'irradiació amb llum UV, cal comentar que la fotòlisi ultraviolada va ser el primer mètode fotoquímic emprat en el tractament d'aigües contaminades. La radiació UV comprèn energies que van des de $300 \text{ kJ Einstein}^{-1}$ (radiació UV-A, amb $1 \text{ Einstein} = 1 \text{ mol de fotons} = 6,023 \times 10^{23} \text{ fotons}$) a $1200 \text{ kJ Einstein}^{-1}$ (UV del buit), com mostra la Taula 5.-2.

La fotòlisi UV es basa en la fotodegradabilitat d'alguns compostos orgànics provocada per la ruptura d'enllaços fotolàbils després d'un temps d'exposició. Aquesta degradació fotoquímica directa únicament es pot aconseguir quan l'energia de la llum incident (VUV a $\lambda < 190 \text{ nm}$ o UV a $\lambda > 190 \text{ nm}$) correspon

amb el *gap* de la molècula. Així, quant als enllaços alifàtics, els C-F s'exciten a < 190 nm, i els C-Cl ho fan a 210-230 nm. Aquest procés s'ha aplicat en l'eliminació de compostos aromàtics clorats i nitrogenats, fenols i altres efluents tòxics. És un bon mètode en casos en què tant el coeficient d'extinció com el rendiment quàntic dels contaminants sigui elevat. De tota manera, és un mètode poc eficient per si sol quan es tracten grans concentracions de contaminants.

Taula 5.-2 Tipus de radiació i energia associada [110].

Radiació	λ (nm)	Energia (kJ Einstein ⁻¹)
Infraroig	> 780	< 155
Visible	780-400	155-300
UV-A	400-315	300-377
UV-B	315-280	377-425
UV-C	280-100	425-1198

La irradiació amb ultraviolat de buit (*Vacuum-UV* o *VUV*), que empra λ inferiors a la UV-C mitjançant làmpades d'excímers de Xe, dóna lloc a la 'Fotòlisi en l'ultraviolat de buit', la qual s'aplica a la fotòlisi de l'aigua per a generar radicals hidroxil.

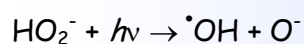
➤ Fotooxidació amb peròxid d'hidrogen (H₂O₂/UV):

Es fonamenta en la formació de radicals hidroxil a partir de la fotòlisi del peròxid d'hidrogen per part de la llum UV (Reacció 5.-25).

Les principals reaccions d'iniciació, propagació i terminació implicades venen explicades per Glaze i col. [102], i per Benítez i col. [170]. Aquest procés s'ha aplicat, per exemple, a l'estudi del mecanisme de reacció entre els radicals hidroxil i alguns àcids carboxílics de cadena curta com l'acètic o l'oxàlic [171].

L'absortivitat molar del peròxid d'hidrogen a 253,7 nm és baixa, al voltant de 20 M⁻¹ cm⁻¹, i els radicals es formen per fotó incident absorbit [100]. En comparació amb l'ozó, a aquesta longitud d'ona, la velocitat de fotòlisi del H₂O₂ és unes 50 vegades menor. Per això aquest procés requereix una dosi de H₂O₂ més elevada o un temps d'exposició a la radiació UV més llarg que en el procés O₃/UV.

Com a afegit, la velocitat de fotòlisi del peròxid d'hidrogen presenta una dependència amb el pH, incrementant-se a mesura que el pH es fa més alcalí. L'explicació es troba en el fet que en aquest medi es poden formar anions HO₂⁻, els quals a 253,7 nm presenten una absortivitat molar major que la del H₂O₂, 240 M⁻¹ cm⁻¹ (Reacció 5.-27) [100]:



Reacció 5.-27

➤ Fotodegradació assistida per ferrioxalat:

Les propietats fotoquímiques del ferro es poden millorar a través de la complexació amb compostos orgànics, com per exemple l'oxalat (formant ferrioxalat, que és un quelat de Fe(III)) [172-174]. Aquest procés es pot dur a terme en presència o absència de peròxid d'hidrogen inicial.

El ferrioxalat, [Fe(C₂O₄)₃]³⁻, és sense dubte el més conegut dels complexos fotoactius Fe³⁺-policarboxilat. És particularment interessant perquè mostra un elevat rendiment quàntic[†] en la generació de Fe²⁺ (proper o major que 1, molt superior al procés foto-Fenton on a 313 nm es troba φ([•]OH) = 0,14). És fotoreactiu en una àmplia regió de longituds d'ona (200-400 nm), per la qual cosa utilitza més eficientment la radiació UV-Visible, i a més és molt estable a pH neutre mercès a

[†] El rendiment quàntic, φ (mol Einstein⁻¹), es defineix com la relació entre el nombre de molècules que reaccionen i el nombre de fotons absorbits, existint diverses propostes de mètodes per al seu càlcul (Esplugas i col., 1983).

la millora en la solubilitat del ferro un cop complexat. Per tant, ja que és una font de Fe^{2+} a pH superiors al pH adient per la reacció de Fenton convencional, s'evita l'operació d'ajust de pH de la dissolució tractada. Com a afegit, la fotòlisi del ferrioxalat genera espècies radicalàries, com l'anió radical $\text{CO}_2^{\bullet-}$, que tenen un alt potencial de reducció. Aquestes espècies poden millorar el rendiment quàntic de generació de Fe^{2+} , o generar H_2O_2 a partir de la reducció d'oxigen (Figura 5.-3). Un altre lligand també utilitzat és el citrat.

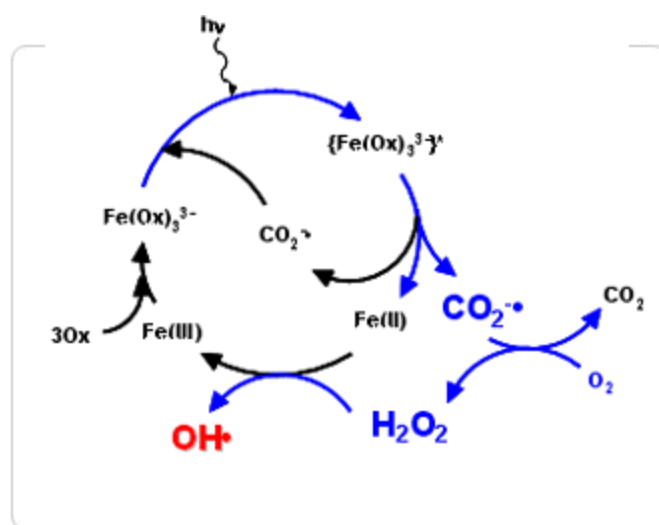


Figura 5.-3 Fotodegradació assistida per ferrioxalat.

Aquest procés, però, presenta l'inconvenient d'eficiències massa baixes a causa de la significativa presència de carbonats en aquest rang de pH.

➤ Reacció de Fenton co-catalitzada ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$):

Existeixen varis estudis sobre el possible efecte catalític del Cu^{2+} tot sol, o bé combinat amb Fe^{2+} [175-177]. Quan es tracten algunes classes de contaminants orgànics s'observa que en combinar els dos catalitzadors metàl·lics es dona una sinèrgia o millora de la degradació. Els ions Cu^{2+} actuen com a coadjuvants, és a dir, co-catalitzen la reacció de Fenton. El sistema catalític $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ inclou la reducció del Cu^{2+} per part de radicals hidroxil (Reacció 5.-28) o de radicals orgànics R^{\bullet} (Reacció 5.-29), i la posterior oxidació del Cu^+ per part del Fe^{3+} (Reacció 5.-30) o del H_2O_2 (Reacció 5.-31).

$\text{Cu}^{2+} + \text{HO}_2^\bullet \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$k_2 = 5,0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [178]	Reacció 5.-28
$\text{Cu}^{2+} + \text{R}^\bullet \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{R}^+$		Reacció 5.-29
$\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$		Reacció 5.-30
$\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{}^\bullet\text{OH} + \text{OH}^-$	$k_2 = 1,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [179]	Reacció 5.-31

Per tant, la millora dels resultats observats en presència del sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ es pot explicar per:

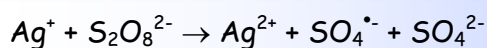
- (i) L'oxidació dels complexos de Cu^{2+} amb els intermedis de reacció.
- (ii) La producció de més radicals hidroxil.
- (iii) Una nova via de regeneració de Fe^{2+} , que afavoreix la reacció de Fenton.

Els avantatges dels processos Fenton inclouen: el Fe(II) és abundant i no tòxic, el peròxid d'hidrogen és fàcil de manipular i ambientalment poc agressiu si es compara amb d'altres agents oxidants, no es formen compostos clorats, i no existeixen problemes de transferència de matèria. Existeixen diverses plantes industrials on s'han implantat les tecnologies basades en la reacció de Fenton: plantes de tractament d'efluents d'indústries tèxtils a Sudàfrica, o plantes de foto-Fenton per a tractar compostos orgànics volàtils en aigües en Estats Units.

També hi ha tecnologies patentades entorn al reactiu de Fenton, que són utilitzades per companyies especialitzades en el tractament de sòls i aigües subterrànies: ISOTECHSM Modified Fenton's Process by In-Situ Oxidative Technologies Inc. [180], BIOX Process (acoblament entre degradació química i biodegradació), o CleanOX Process (oxidació química in situ) [181].

Cal destacar els estudis recents entorn a l'acció d'agents complexants per a la millora de la selectivitat i l'eficiència en els processos Fenton: les ciclodextrines, que són oligosacàrids cíclics amb diferent nombre d'anells de glucosa, poden complexar simultàniament els contaminants hidrofòbics i el ferro hidrofílic, amb la qual cosa els radicals hidroxil formats es troben més a prop dels contaminants.

Deixant de banda la química lligada al reactiu de Fenton, el potencial que ofereix la generació d'espècies radicalàries altament reactives no ha estat prou explorat en el camp mediambiental. Així, tot seguint aquesta idea, recentment s'ha recollit en la bibliografia l'acoblament de diferents metalls de transició (Co(II), Co(III), Ag(I), Ce(III), Fe(II), Fe(III), Mn(II), V(III), etc.) amb peroxomonosulfat de potassi (KHSO₅) i amb peroxodisulfat de potassi (K₂S₂O₈). Aquests sistemes generen radicals sulfat, SO₄^{•-}, que demostra una eficàcia inclús superior a la dels radicals hidroxil de cara a l'oxidació de certs contaminants orgànics. Les combinacions que millors resultats han donat són Ag(I)/K₂S₂O₈ i Co(II)/KHSO₅ (Reaccions 5.-32 5.-33) [182, 183]:



Reacció 5.-32



Reacció 5.-33

Com a font de peroximonosulfat de potassi es fa servir la sal triple coneguda com a Oxone, 2KHSO₅·KHSO₄·K₂SO₄.

5.3.2.2. AOPs basats en O₃ / O₃-based AOPs

L'ozó fou descobert l'any 1840 a càrrec del científic alemany C.F. Schonbein, que va derivar la paraula grega 'ozein' (fer olor) per a anomenar un compost estrany d'olor particular. L'estructura triatòmica de la molècula es va establir en el 1872. La primera tesi doctoral sobre l'ozonització va ser presentada a París [184]. Les propietats desinfectants de l'ozó es coneixen des de principis del segle XX, però ha adquirit el

seu paper rellevant en l'àmbit dels tractaments d'aigües a partir de finals dels anys 70. Mercès al seu elevat potencial de reducció estàndard (2,1 V, veure Taula 5.-1) i a l'absència de productes de descomposició tòxics al llarg del tractament, l'ozó és un bon candidat per a l'eliminació de matèria contaminant. Es poden presentar, però, problemes de transferència de matèria si l'agitació i els mètodes de difusió no són correctes, ja que la solubilitat del O₃ en medi aquós no és elevada.

El procés d'ozonització comença amb la generació d'ozó a partir d'oxigen a través d'una descàrrega elèctrica. Aquesta etapa exigeix una gran quantitat d'energia, i això en ocasions planteja problemes en l'escalat del procés. Un cop generat l'ozó, s'introdueix en la dissolució a tractar a través d'un difusor mantenint un cabal de gas constant. L'oxidació dels contaminants pot succeir per dos camins alternatius, directe o indirecte, que condueixen a intermedis de degradació i cinètiques diferents. En la via directa, l'ozó és l'agent oxidant principal, mentre que la indirecta es basa en la formació de radicals hidroxil. Així, l'ozonització es pot considerar un AOP només quan es dona el mecanisme indirecte. Donada la diferència de reactivitat entre l'ozó molecular i el radical hidroxil, la velocitat d'atac per via indirecta és típicament 10⁶-10⁹ vegades major que per la directa (Taula 5.-3):

Taula 5. -3 Constants de velocitat, k (M⁻¹s⁻¹), per a la reacció de l'ozó i els radicals hidroxil amb varis contaminants orgànics [95].

Compost	O ₃	·OH
Alquens clorats	10 ³ -10 ⁴	10 ⁹ -10 ¹¹
Fenols	10 ³	10 ⁹ -10 ¹⁰
Compostos nitrogenats	10-10 ²	10 ⁸ -10 ¹⁰
Aromàtics	1-10 ²	10 ⁸ -10 ¹⁰
Cetones	1	10 ⁹ -10 ¹⁰
Alcohols	10 ⁻² -1	10 ⁸ -10 ⁹

La predominància d'un dels dos camins de reacció sobre l'altre està relacionat amb el pH de la dissolució a tractar [185]. A pH baix, l'ozó és l'agent oxidant principal, i reacciona exclusivament amb compostos que presenten determinats grups funcionals a través de reaccions selectives per via directa: mecanisme de Criegee (cicloaddicions 1,3-dipolars) i substitucions electròfiles aromàtiques en medi aquós, i substitucions nucleòfiles en medi orgànic [186]. A pH elevat i en presència d'espècies com cations de metalls de transició, l'ozó es descomposa i genera radicals hidroxil que reaccionen de manera no selectiva amb els contaminants (via indirecta). Normalment, a pH < 4 domina l'ozonització directa, entre pH = 4 i pH = 9 tenen lloc els dos tipus, i a pH > 9 preval l'ozonització indirecta. Aquests fets es poden explicar tenint en consideració que a pH elevat s'accelera la descomposició de l'ozó en l'aigua, fins al punt que a pH = 10 la vida mitjana de l'ozó en aigua pot ser inferior a 1 minut. En la Figura 5.-4 es representen les dues vies:

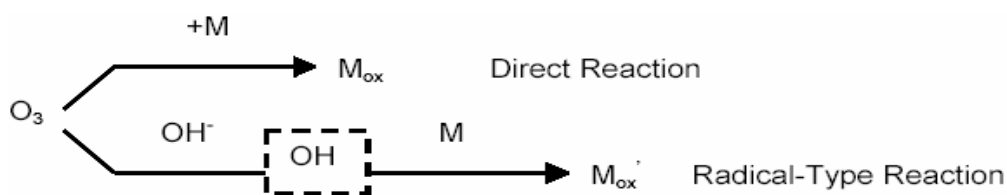
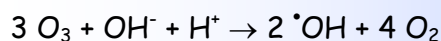


Figura 5.-4 Reactivitat de l'ozó en medi aquós, on M = Matèria [187].

La reacció global per a la via indirecta (Reacció 5.-34) indica que per cada tres molècules d'ozó es produeixen dos radicals hidroxil [188], atenent a un mecanisme de degradació en què participen l'anió radical superòxid, $O_2^{\cdot-}$, i l'anió radical ozònid, $O_3^{\cdot-}$ [185]:

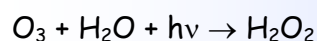


Reacció 5.-34

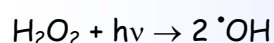
➤ Ozonització amb irradiació UV (O₃/UV):

És un mètode alternatiu d'ozonització per tal de reduir el temps de residència i, en conseqüència, els costos econòmics. S'anomena també ozonització fotolítica.

En aquest procediment l'agent oxidant principal és també el radical hidroxil, però generat de manera diferent. En funció de la longitud d'ona, hi ha dos camins alternatius per a la producció dels radicals [189, 190]: a $\lambda < 300$ nm primerament té lloc la fotòlisi del O₃ (Reacció 5.-35), seguida de la fotodissociació del H₂O₂ (Reacció 5.-36), i a $\lambda \geq 300$ nm els \cdot OH es produeixen segons la Reacció 5.-37:



Reacció 5.-35



Reacció 5.-36



Reacció 5.-37

Per a les instal·lacions que disposen d'equips d'ozonització, el procés d'irradiació amb llum ultraviolada suposa només una despesa mínima en comparació amb la millora notable en el funcionament del tractament, de manera que aquesta tecnologia ha trobat sortida amb relativa facilitat.

➤ Ozonització acoblada amb catalitzadors (O₃/H₂O₂, O₃/Fe²⁺, O₃/Fe²⁺/UV):

Quan s'afegeix H₂O₂ a la dissolució ozonitzada, amb i sense irradiació de llum UVA, (donant lloc als processos anomenats peroxonació i foto-peroxonació, respectivament), a més de tenir lloc el mecanisme general d'ozonització donat per la Reacció 5.-34, l'ozó reacciona amb el H₂O₂ (el qual es troba en forma d'anió HO₂⁻), generant radicals \cdot OH d'acord amb les reaccions proposades per Staehelin i col. [191].

L'addició de peròxid d'hidrogen suposa un increment significatiu de la velocitat de la reacció de degradació de contaminants, i alhora una disminució del consum d'ozó. En molts casos la relació $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ òptima és 0.5 mol/1 mol, o fins i tot superior. El sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ha estat descrit amb detall en varis treballs [171, 192, 193].

Una altra possibilitat en el camp de l'ozonització és l'ús de catalitzadors metàl·lics (ozonització catalítica). Aquests processos utilitzen simultàniament la reactivitat de l'ozó comentada en aquesta secció, juntament amb les reaccions de Fenton i foto-Fenton explicades anteriorment. En aquest sentit s'han obtingut resultats prometedors, utilitzant per exemple catalitzadors homogenis (sals de Fe^{2+} o Fe^{3+} , sals de Cu^{2+}), en la descontaminació de dissolucions de fàrmacs com el paracetamol [194], o catalitzadors heterogenis com l'alúmina.

L'efectivitat dels processos d'ozonització s'ha comprovat en la desinfecció d'aigües de consum (esterilització de bacteries, eliminació d'olors i algues, etc.) [195], en el tractament de clorofenols (Figura 5.-5), nitrobenzè [196] i molts altres compostos.

Alguns sistemes $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ es comercialitzen sota diferents noms comercials: peroxone, Ultrox, perox-pure, Rayox, etc. Vàries publicacions revisen l'estat d'aquests processos quant a la seva aplicació en països com Alemanya [197], Regne Unit [198] o els Estats Units [199].

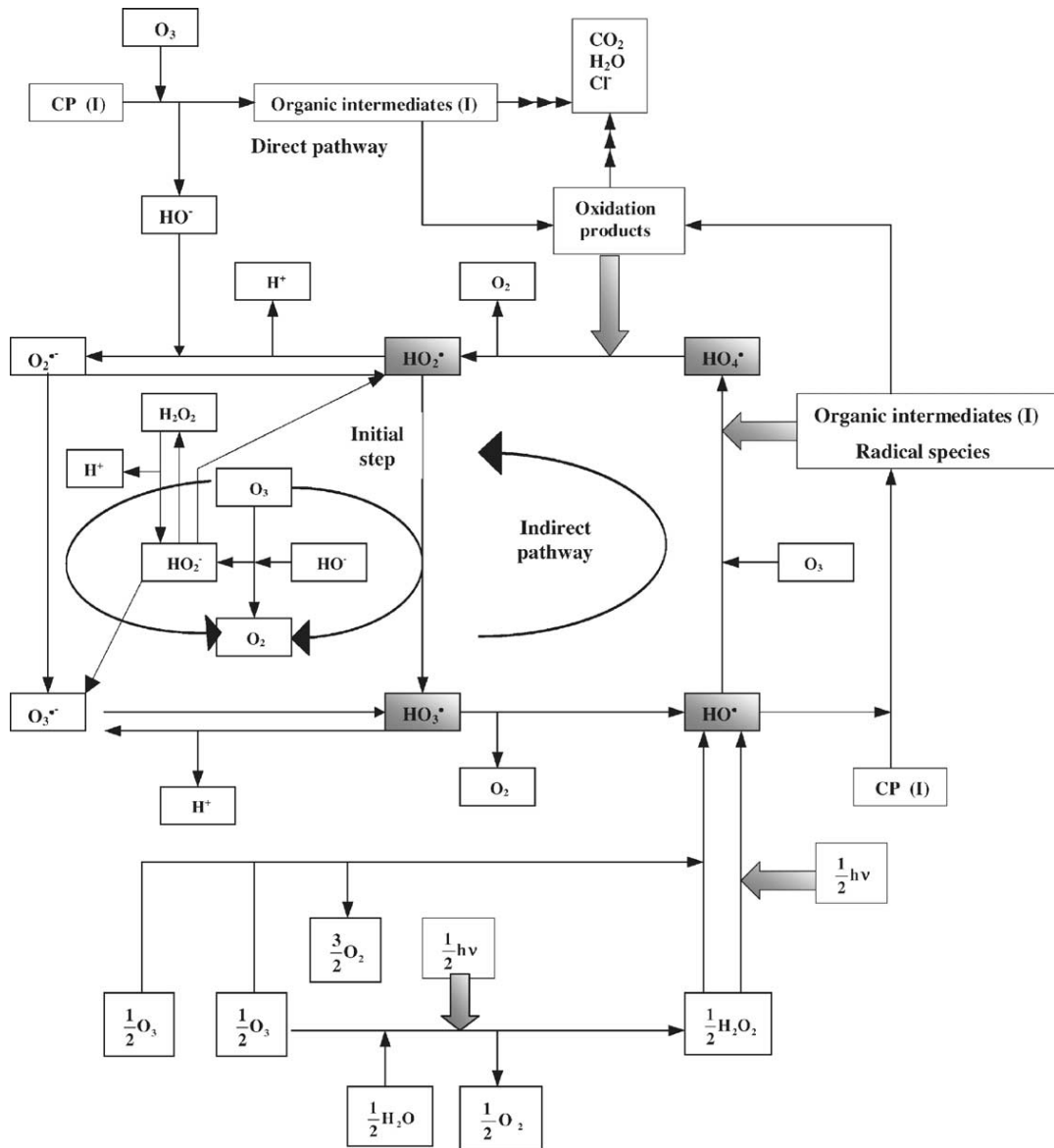


Figura 5.-5 Esquema de reaccions per als processos d'ozonització de clorofenols [157].

5.3.2.3. Fotocatàlisi / Photocatalysis

L'interès per aquest procés va augmentar significativament a partir de l'any 1972, quan Fujishima i col. [200] van descobrir l'oxidació fotocatalítica de l'aigua sobre semiconductors de TiO₂. Una mica més endavant es va demostrar la seva eficàcia en la mineralització completa de compostos orgànics presents en les aigües [201].

En els últims anys la fotocatalisi heterogènia ha estat un dels AOPs més estudiats per a la degradació de contaminants orgànics en fase aquosa, afavorida pel fet que les condicions utilitzades per a produir radicals hidroxil són més suaus, i els semiconductors són econòmicament viables i efectius [202]. Aquests processos s'han aplicat per exemple a l'eliminació de contaminants orgànics persistents (*Persistent Organic Pollutants, POPs*) d'interès mediambiental com els fàrmacs i els agents de diagnòstic [203].

Molts dels semiconductors emprats com a fotocatalitzadors són òxids metàl·lics (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3) i compostos calcogènics (CdS , ZnS , CdSe , ZnSe , CdTe), però el TiO_2 (la seva energia de banda prohibida és 3,2 eV, de manera que els fotons de $\lambda < 387$ nm tenen prou energia per produir l'excitació fotònica del catalitzador) predomina absolutament perquè és econòmic, insoluble en la majoria de condicions, fotoestable, no tòxic i fàcil d'adquirir [204]. El catalitzador més utilitzat és el 'Degussa P-25', constituït per un 80% d'anatasa i un 20% de rutil (estats cristal·logràfic i amorf, respectivament, del TiO_2), i amb una àrea superficial entorn a 50 m²/g [205]. Tan sols el ZnO és tan actiu com el TiO_2 , però és menys estable enfront de l'acció química i la fotocorrosió. CdS i GaP absorbeixen grans fraccions de l'espectre solar, però es degraden al llarg dels cicles catalítics que tenen lloc.

Com en altres processos, habitualment s'observa que el temps requerit per a aconseguir el trencament de l'anell aromàtic és notablement inferior al temps necessari per a eliminar els intermedis generats, ja que aquests últims acostumen a ser àcids carboxílics difícils d'oxidar [206].

Les reaccions fotocatalítiques tenen lloc quan s'indueix la separació de càrregues en un semiconductor de banda prohibida ampla mitjançant excitacions amb radiacions concretes. Els electrons de la banda de valència (BV) de la partícula irradiada s'exciten cap a la banda de conducció (BC), generant un forat (h^+) en la BV i un

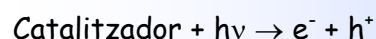
electró (e^-) en la BC. El forat de la BV pot reaccionar amb l'aigua adsorbida en la superfície de la partícula, formant radicals hidroxil, i l'electró de la BC pot reduir l'oxigen adsorbit per formar anions radical peròxid, els quals poden formar radicals hidroxil en darrer terme. Altres espècies radicalàries es formen en el decurs del procés fotocatalític. També hi pot haver reacció entre l'electró i el contaminant a través de processos reductius.

Si la superfície del catalitzador està coberta amb el contaminant es dona preferentment l'oxidació directa (transferència de càrrega directa) per part dels forats. L'oxidació indirecta a través de radicals hidroxil requereix l'adsorció d'aigua o ions hidròxid en la superfície.

(i) Fotocatàlisi directa:

La literatura suggereix dos mecanismes:

-Langmuir-Hinshelwood [207]: es basa en la producció d'electrons i forats per fotoexcitació del catalitzador (Reacció 5.-38). Les molècules orgàniques RH adsorbides poden atrapar forats i quedar excitades com a RH_{ads}^+ . Aquestes espècies són molt reactives i poden conduir als productes finals.

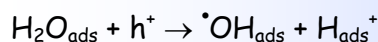


Reacció 5.-38

-Eley-Rideal [207]: els defectes superficials del catalitzador poden atrapar alguns forats generats, i es converteixen en centres superficials actius S^+ . Aleshores es pot donar la quimisorció de molècules orgàniques RH, i per reacció química es dona la transformació cap als intermedis de degradació.

- (ii) Fotocatàlisi indirecta [208]: de la mateixa manera, es formen els parells electró/forat. Els forats són atrapats per molècules d'aigua, generant-se radicals hidroxil (Reacció 5.-39), i els electrons condueixen a la formació de

H₂O₂ que es descomposa generant més radicals hidroxil, que destrueixen els contaminants orgànics presents.



Reacció 5.-39

La velocitat de transformació per fotocàlisi està limitada per la velocitat de recombinació electrons/forats en el si del semiconductor. D'altra banda, la fotocàlisi amb TiO₂ té una menor sensibilitat a la llum de fins 580 nm en comparació amb el procés foto-Fenton, la qual cosa suposa un menor aprofitament de l'energia irradiada en el cas d'aplicar una font solar. A més, en foto-Fenton la radiació té major poder de penetració en la dissolució tractada perquè el catalitzador és homogeni enlloc de formar una suspensió que complica el pas de la llum. Això exigeix una millora en el disseny del fotoreactor [209]. De tota manera, generalment la degradació de molts contaminants és força similar amb ambdós processos, éssent diferent tan sols el temps d'irradiació necessari.

La informació sobre els processos de fotocàlisi heterogènia es pot trobar més ampliada en diverses publicacions [210-213].

5.3.2.4. Processos d'Oxidació Humida / *Hot AOPs*

La primera patent de processos d'oxidació humida va ser a càrrec de Zimmermann [214], l'any 1950, tot i que eren coneguts des del 1935. Inicialment fou una tecnologia pensada per a l'obtenció de vainilla, però actualment les seves aplicacions es centren en el camp del tractament d'aigües residuals: tractament de licors residuals càustics provinents de plantes de producció d'etilè o de refinament d'oli, tractament d'efluents residuals amb presència notable de matèria orgànica i tractament de llots. Existeixen més de 200 plantes que utilitzen els processos d'oxidació humida, els quals es poden aplicar a efluents contaminats amb una Demanda Química d'Oxigen (*Chemical Oxygen Demand, COD*) entre 10000 i 250000 ppm. És a dir, que troben el seu

marc d'aplicació en aquells efluent aquosos amb una concentració massa elevada de contaminants per ser tractats biològicament, i massa baixa per aplicar la incineració.

Com la resta de AOPs, els processos d'oxidació humida es basen en la producció de radicals hidroxil que posteriorment actuen com a agents oxidants. Es diferencien, però, en les condicions extremes de temperatura i pressió que s'apliquen, i per aquesta raó es coneixen també amb el nom de Processos d'Oxidació Hidrotèrmica (*Hydrothermal Oxidation Processes*).

Les dissolucions aquoses contaminades a tractar s'introdueixen en un reactor i es mesclen bé amb aire o bé amb oxigen pur, a temperatura i pressió elevades, i mantenint una bona agitació en el sistema perquè el requeriment previ a l'oxidació és la transferència de l'oxigen des de la fase gas cap a la fase líquida.

La degradació dels contaminants té lloc en tres etapes: (i) transferència de l'oxigen des de la fase gas cap a la interfase gas-líquid, (ii) transferència de l'oxigen dissolt des de la interfase cap al si del líquid, (iii) reacció química entre l'oxigen i el substrat, a través d'un mecanisme radicalari publicat per Li i col. [215].

Els processos d'oxidació humida inclouen diferents tecnologies, segons quins siguin els agents oxidants emprats i les condicions d'operació, i en funció de la presència o absència de catalitzador [216].

➤ Oxidació humida subcrítica ('procés Zimpro' [214]):

S'acostuma a anomenar senzillament 'oxidació humida'. L'agent oxidant és oxigen pur (*Wet Oxidation, WO*) o bé aire (*Wet Air Oxidation, WAO*), i les condicions operatives oscil·len entre 125 i 300 °C de temperatura i entre 0,5 i 20 MPa de pressió. L'oxidació dels contaminants es dona en uns minuts o poques hores.

➤ Oxidació humida supercrítica (SCWO):

Com en el cas anterior, es pot emprar oxigen pur o bé aire com a font d'oxigen, però en aquest cas les condicions d'operació són més dràstiques, ja que es treballa a temperatures i pressions superiors al punt crític de l'aigua (373 °C i 22,1 MPa). En aquestes condicions l'aigua es troba en estat supercrític, amb un volum tres vegades superior al volum que presenta en condicions ambientals, i es comporta com un gas dens no polar en el qual tant l'oxigen com els contaminants orgànics presenten una solubilitat major. Quan l'oxigen i els contaminants es troben en contacte en la mateixa fase comença el procés d'oxidació, que eleva la temperatura de la mescla fins 550-650°C.

L'oxidació dels contaminants es dona en uns pocs segons o minuts. El gran inconvenient que presenta és la necessitat d'un aport energètic considerable [217]. Els recursos econòmics per a la investigació d'aquest procés provenen sobretot del sector militar, interessat en l'eliminació de residus molt tòxics i/o radioactius.

➤ Oxidació humida amb peròxid (WPO):

Tal com indica el seu nom, es fa servir peròxid d'hidrogen enlloc d'oxigen o aire per a dur a terme l'oxidació. Si a més s'afegeixen sals de ferro, el procés d'oxidació humida catalítica amb peròxid es pot assimilar al ja esmentat procés Fenton, però en condicions severes de temperatura i pressió, éssent el mecanisme molt semblant. Malgrat que es tracta d'una tecnologia molt recent i, per tant, no hi ha encara moltes publicacions en aquest camp, els resultats obtinguts fins ara semblen prometedors [218]. Un dels avantatges que presenta és que el peròxid d'hidrogen utilitzat es troba en estat líquid, a diferència de l'aire o l'oxigen, i aquest fet elimina els problemes de transferència de matèria.

➤ Oxidació humida catalítica (CWO):

Un inconvenient plausible en les tecnologies d'oxidació humida esmentades és l'aparició de corrosió en el reactor en treballar a elevades temperatures. Per tal d'emprar condicions menys severes s'ha estudiat l'ús de catalitzadors, els quals fan que el procés es pugui dur a terme en condicions més suaus de temperatura i pressió. D'aquesta manera s'aconsegueix: una reducció de les despeses, una disminució de la corrosió i un increment de la seguretat al llarg de la manipulació.

El fonament és molt similar al que ja s'ha explicat. En primer terme es van estudiar els catalitzadors homogenis, com les sals de ferro i de coure. Darrerament s'estan investigant els catalitzadors heterogenis, amb especial atenció en els metalls nobles com Pt, Ru, Ir, Pd sobre suports de CeO₂, ZrO₂ o TiO₂ [219].

Els processos d'oxidació humida, quan s'opera en continu, presenten una sèrie d'avantatges com per exemple és la possibilitat de recuperació d'energia, tot abaratint-se els costos d'operació. Així, en els casos en què el contingut orgànic de les dissolucions és prou elevat, la naturalesa exotèrmica de les reaccions iniciades és capaç de mantenir la temperatura del procés, i es pot assolir l'oxidació completa. Si es compara amb la incineració, l'oxidació humida requereix menys energia, tan sols la corresponent a la diferència d'entalpies entre l'efluent que entra i el que surt, mentre que la incineració necessita a més una quantitat de calor per a evaporar l'aigua.

5.3.2.5. Tecnologies d'ultrasons / *Ultrasound technologies*

Els processos sonoquímics són els menys estudiats d'entre els AOPs perquè són cars, però des de principis dels anys 90 hi ha un interès creixent en l'ús d'aquestes tècniques per a la destrucció de contaminants presents en les aigües [220-222].

Es basen en la formació de cavitacions, que s'originen quan ones ultrasòniques per sobre d'un cert lllindar es propaguen en un medi líquid. Segons la manera de generar les cavitacions es poden establir quatre tipus de processos: acústic, hidrodinàmic, òptic i particular. Però tan sols els dos primers són prou eficients per a produir els canvis químics necessaris, éssent la cavitació acústica la més extesa.

Segons la 'teoria de la localització' (*hot-spot theory*), la cavitació acústica consisteix en la formació i creixement de microbombolles, i el posterior col·lapse violent o implosió durant el cicle compressor de les ones. Com a resultat d'aquest col·lapse, a l'interior de les microbombolles es poden assolir o fins i tot superar temperatures i pressions de 3000 K i 1000 bar (≈ 100 MPa), respectivament. En el sistema de treball es poden distingir tres zones: la fase aquosa ($T = 300$ K), la interfase líquid-gas ($T = 2000$ K) i la microbombolla gasosa de cavitació ($T = 5000$ K). Qualsevol enllaç químic sotmès a aquestes condicions pateix la ruptura o sonòlisi, i per tant aquesta és una bona opció per al tractament de dissolucions contaminades.

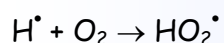
L'eficàcia d'aquesta tecnologia s'explica per dos efectes que tenen lloc:

- (i) Mecanisme de piròlisi: la matèria pot patir piròlisi a causa de les elevades temperatures i pressions.
- (ii) Mecanisme d'oxidació: els radicals hidroxils generats en la cavitat a partir de la descomposició de les molècules de vapor d'aigua també contribueixen a l'oxidació dels contaminants orgànics (Reacció 5.-40).

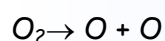
En el cas que hi hagi O₂ present a l'interior de la microbombolla, aquest pot reaccionar i generar radicals hidroperoxil (Reacció 5.-41), o bé pot patir termòlisi (Reacció 5.-42) i generar àtoms d'oxigen excitats que poden formar més radicals hidroxil (Reacció 5.-43):



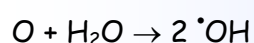
Reacció 5.-40



Reacció 5.-41



Reacció 5.-42



Reacció 5.-43

Els processos d'ultrasons es poden combinar amb H₂O₂ i amb O₃ per obtenir millores en la velocitat de degradació. D'altra banda, en combinació amb els processos fotocatalítics dóna origen a la sonofotocatàlisi, que és una bona solució per mantenir neta la superfície del catalitzador en tot moment. I en combinació amb els processos d'oxidació humida dóna lloc a la tecnologia SONIWO (*sonication + wet air oxidation*) [113]. És a dir, que els processos híbrids presenten una millora en els resultats mercès a la sinèrgia que s'aconsegueix entre els processos acoblats.

5.3.2.6. Altres AOPs / Other AOPs

Existeixen altres processos capaços de produir radicals hidroxil, i que no comentarem perquè són de menor importància tecnològica en l'àmbit que estudiem:

- (i) Radiòlisi γ [223]: produeix radicals oxidants mercès a la irradiació amb raigs γ .
- (ii) Processos amb feixos d'electrons [224]: utilitzen acceleradors d'electrons.
- (iii) UV/Periodat [225]: es generen radicals IO^{3•}, $\cdot\text{OH}$, IO^{4•}.

5.3.3. Processos Electroquímics d'Oxidació

/ Electrochemical Oxidation Processes (EOPs)

La tecnologia electroquímica és una disciplina essencial en molts sectors dins dels tractaments mediambientals: síntesi, seguiment de l'eficiència dels processos, eliminació de contaminants, reciclatge d'efluents de processat, esterilització d'aigua, conversió energètica neta, o emmagatzematge i ús eficient d'energia elèctrica [226].

Existeix un creixent interès en l'ús de tractaments electroquímics efectius per a la degradació de compostos tòxics i biorefractaris en el medi aquàtic [123]. En els darrers 30 anys s'ha desenvolupat una gran varietat de tècniques electroquímiques que ofereixen una sèrie d'avantatges que les fan molt atractives [226]:

- (i) Compatibilitat mediambiental: l'electró és un agent 'net'.
- (ii) Versatilitat: tractament de contaminants sòlids, líquids o gasosos, ús de múltiples configuracions de reactors i materials electròdics.
- (iii) Seguretat: condicions de treball suaus i pocs agents químics afegits.
- (iv) Eficiència energètica: treball a baixes temperatures i pressions, i disseny òptim.

Els mètodes electroquímics per a l'eliminació de contaminants presents en les aigües es poden classificar en:

- (i) Mètodes d'electròlisi directa: els compostos es poden eliminar per transferència electrònica directa entre l'elèctrode i les molècules adsorbides a la superfície (poden ser processos de reducció catòdica [227, 228], o d'oxidació anòdica), o bé per reacció amb espècies electrogenerades adsorbides a la superfície electròdica.
- (ii) Mètodes d'electròlisi indirecta: els compostos s'eliminen en el si de la dissolució a través d'un agent oxidant electrogenerat [229-231].

La bibliografia entorn a aquests mètodes, enfocats al tractament de contaminants orgànics en medi aquós, és àmplia. En aquest treball, els estudis es centren fonamentalment en l'oxidació electroquímica dels contaminants.

Alguns dels processos que es comenten a continuació es troben més detallats en llibres o articles científics que fan una revisió del desenvolupament, disseny i aplicacions de les tecnologies electroquímiques per al tractament d'aigües residuals [232].

5.3.3.1. Processos electroquímics clàssics / *Classical electrochemical processes*

Els principals mètodes clàssics són:

- (i) Electrodeposició: és un procés de recuperació de metalls.
- (ii) Processos de membrana per gradient de concentració (processos Donnan): la força motriu d'aquests processos és la diferència de potencial electroquímico entre els dos costats de la membrana d'intercanvi iònic utilitzada. S'ha aplicat a la recuperació d'àcid clorhídric, sulfúric o nítric continguts en efluents residuals àcids.
- (iii) Processos de membrana per gradient elèctric (Electrodiàlisi i Electrodiàlisi bipolar): la força electromotriu en aquests casos és la diferència de potencial elèctric. Són processos per a l'extracció d'ions en dissolució, com per exemple en les plantes desaladores. En l'electrodiàlisi, la dissolució passa a través d'un seguit de membranes catióniques i anióniques alternades: els cations passen a través de les membranes catióniques en direcció al càtode (pol negatiu), i els anions ho fan a través de les anióniques cap a l'ànode (pol positiu). Es pot invertir la polaritat dels elèctrodes (Electrodiàlisi inversa) per evitar

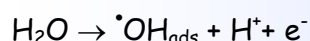
l'acumulació d'ions d'un mateix tipus en les membranes. En l'electrodiàlisi bipolar s'utilitzen membranes bipolars a més de les catióniques i les anióniques, de manera que són muntatges de tres compartiments.

- (iv) Mètodes de separació de fase (Electroflotació, Electroflocculació i Electrocoagulació) [233]: es basen en la producció electroquímica de l'agent coagulant. S'empra un ànode de ferro o alumini, que genera contínuament ions Fe^{2+} o Al^{3+} , i en el cas de l'electroflotació s'empren càtodes que produeixin bombolles de gas (H_2 , O_2) que atrapin els coàguls i les facin surar [234].

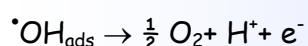
5.3.3.2. Oxidació anòdica / *Anodic oxidation (AO)*

Aquest és un dels processos aplicats en el present treball, en què s'han fet servir ànodes de Pt i de Diamant Dopat amb Bor (*Boron-Doped Diamond, BDD*).

L'oxidació anòdica, anomenada també incineració electroquímica (*electrochemical incineration*) o combustió electroquímica freda (*electrochemical cold combustion*) és el procés electroquímic més difós per al tractament de contaminants en aigües [235-242]. Es basa en l'ús d'ànodes d'elevada sobretensió d'oxigen, els quals afavoreixen l'electrogeneració de radicals hidroxil adsorbits en la superfície de l'elèctrode a partir de l'oxidació de l'aigua que actua com a dissolvent. En medi àcid o neutre els radicals hidroxil oxidants es generen directament a l'ànode com a intermedi de l'oxidació directa de l'aigua a oxigen (Reaccions 5.-44 i 5.-45):



Reacció 5.-44



Reacció 5.-45

A $\text{pH} \geq 10$, els radicals hidroxil es formen a partir de l'ió hidròxid (Reacció 5.-46):



Reacció 5.-46

El mecanisme d'oxidació anòdica basat en espècies intermèdies de l'evolució d'oxigen va ser proposat per primera vegada a principis dels anys 90 per Johnson i col. emprant ànodes de Ti/PbO₂ [243].

La formació de radicals hidroxil ha estat demostrada de diverses maneres: seguiment del peròxid d'hidrogen format per recombinació de radicals hidroxil, ressonància d'spin electrònic (*Electronic Spin Resonance, ESR*), o seguiment dels derivats hidroxilats de l'àcid salicílic per mètodes cromatogràfics.

La baixa concentració de radicals hidroxil efectius adsorbits explica la pobra capacitat oxidativa del mètode d'oxidació anòdica quan s'empren ànodes com els de Pt [244, 245], que no tenen una elevada sobretensió d'evolució d'oxigen. Quan s'empren ànodes convencionals amb una sobretensió major, com per exemple PbO₂ [246, 247], PbO₂ dopat [246], SnO₂ dopat [248] o IrO₂ [241], la capacitat oxidativa pot arribar a millorar significativament. En tots els casos la generació de radicals orgànics a densitats de corrent elevades competeix amb la producció de radicals inorgànics, com per exemple el radical clor en el cas de molècules clorades.

Comninellis i col. [249, 250] han proposat dues aproximacions per als processos d'oxidació anòdica en la descontaminació d'aigües:

- (i) Conversió electroquímica: els compostos orgànics refractaris inicials es transformen selectivament en compostos biodegradables, generalment àcids carboxílics, que posteriorment es poden tractar per processos biològics. Ànodes com els de Pt, IrO₂ o RuO₂ afavoreixen la conversió electroquímica amb baixa eficiència d'intensitat de corrent.
- (ii) Combustió o incineració electroquímica: es dona la mineralització completa dels compostos orgànics. Aquest procés està afavorit per ànodes de SnO₂ dopat, PbO₂ o BDD, que permeten assolir eficiències de corrent més elevades.

Introduint els conceptes d'activitat química (oxidació dels compostos orgànics, R, pels radicals hidroxil) i activitat electroquímica (facilitat de cara a l'oxidació anòdica de l'aigua, tot donant-se l'evolució d'oxigen), en la Taula 5.-4 es pot observar que mentre els ànodes d'alt poder oxidant afavoreixen la mineralització dels contaminants, els ànodes de baix poder oxidant afavoreixen l'evolució d'oxigen (materials electrocatalítics).

Aquesta diferència d'actuació es pot explicar a partir de la naturalesa dels radicals hidroxil formats en els dos tipus d'ànodes (la superfície dels quals es pot visualitzar com un òxid metàl·lic, MO_x): en els ànodes que propicien la conversió electroquímica els radicals hidroxil es troben quimisorbits a la superfície, és a dir, l'oxigen preferentment es transfereix cap a la xarxa de l'òxid metàl·lic i disminueix l'efectivitat dels radicals hidroxil vers l'oxidació dels compostos orgànics; en canvi, en els ànodes que afavoreixen la combustió electroquímica els radicals es troben fisisorbits a la superfície, i per tant tenen una major reactivitat vers els contaminants orgànics. Per tant, és més important el nivell d'efectivitat dels radicals que no pas la seva concentració: tot i suposant que la concentració de radicals hidroxil formats en la superfície anòdica sigui la mateixa en els dos tipus d'ànodes, el fet que presentin una entalpia d'adsorció ben diferent fa que, a la pràctica, els radicals hidroxil siguin més efectius en els ànodes d'alt poder oxidant, de manera que la reactivitat que s'observa en ànodes com el *BDD* és molt superior a la presentada per ànodes com el Pt.

L'eficiència de corrent ve determinada per l'extensió en què es dona el procés d'oxidació dels compostos en relació al procés d'evolució d'oxigen. Amb el que s'ha explicat fins aquí es pot entendre perquè en emprar ànodes com el *BDD* l'eficiència de corrent és major que en emprar ànodes com el Pt. Però com s'explica que la reacció entre els radicals hidroxil efectius i els compostos orgànics afavoreixin la combustió electroquímica en el primer cas, i tan sols la conversió electroquímica en el segon cas? La resposta ve donada pel fet que el potencial de cel·la a què es dona la

reacció d'oxidació en els sistemes amb ànodes d'alt poder oxidant és bastant més elevat. És a dir, els ànodes del tipus del *BDD* permeten dur les reaccions a potencials majors sense que es doni l'evolució d'oxigen, i per tant ofereixen la possibilitat de treballar amb sistemes de major capacitat oxidativa i més eficients de cara a l'eliminació dels contaminants orgànics.

En definitiva, els radicals hidroxil formats en la superfície de l'ànode de *BDD* (d'alt poder oxidant) emprats en alguns treballs d'aquesta tesi són més efectius que els radicals formats en altres ànodes utilitzats, com per exemple el de Pt (de baix poder oxidant) per dos motius fonamentals:

1. Són radicals $\cdot\text{OH}$ fisisorbts, i per tant tenen una elevada reactivitat.
2. La reacció d'oxidació es dona a potencials elevats, fet que condueix a la combustió electroquímica.

Taula 5.-4 Ànodes d'alt poder oxidant (*High oxidation power anodes*) i ànodes de baix poder oxidant (*Low oxidation power anodes*).

Ànodes d'ALT poder oxidant: <i>BDD, SnO₂, PbO₂</i>	Ànodes de BAIX poder oxidant: <i>Pt, IrO₂, RuO₂</i>
BAIXA entalpia d'adsorció M-OH : (Radicals $\cdot\text{OH}$ FISISORBITS)	ELEVADA entalpia d'adsorció M-OH : (Radicals $\cdot\text{OH}$ QUIMISORBITS)
<ul style="list-style-type: none"> • Activitat química elevada (COMBUSTIÓ electroquímica) • Activitat electroquímica baixa (No electrocatalítics) 	<ul style="list-style-type: none"> • Activitat química baixa (CONVERSIÓ electroquímica) • Activitat electroquímica elevada (Electrocatalítics)

Els ànodes d'alt poder oxidant, també anomenats ànodes 'no-actius', s'acostumen a definir com elèctrodes que no participen en la reacció anòdica i no proporcionen cap seti catalíticament actiu per a l'adsorció de reactius o productes en medi aquós. Així, l'ànode serveix només com a substrat inert, que actua en la substracció d'electrons.

En la Figura 5.-6 es representa el model comentat per a la conversió/combustió electroquímica en medi àcid, on M designa un seti actiu de la superfície anòdica.

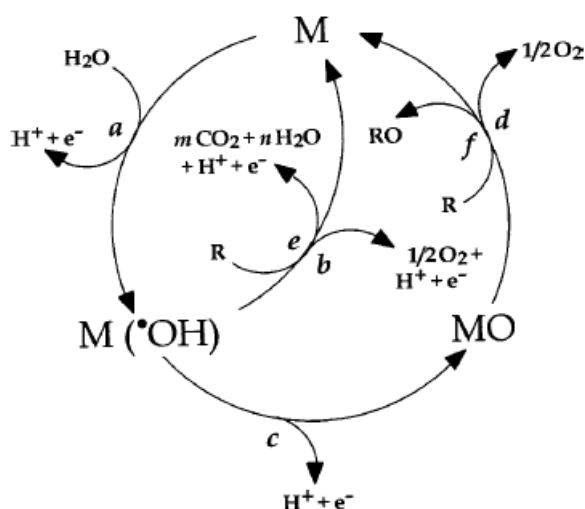


Figura 5.-6 Esquema de l'oxidació anòdica de compostos orgànics mitjançant radicals hidroxil [251]: (a) descàrrega d'aigua i formació de radicals hidroxil, (b) evolució de O_2 per recombinació de radicals, (c) formació d'un òxid metàl·lic superior MO, (d) evolució de O_2 per descomposició de l'òxid MO, (e) oxidació del compost orgànic R amb els radicals fisisorbts, (f) oxidació de R amb radicals quimisorbts.

L'oxidació anòdica amb ànode de Pt (o d'altres ànodes igualment poc eficients) presenta una sèrie de punts en contra a causa de la pobra producció de radicals hidroxil efectius o actius:

- (i) Requereix que l'efluent presenti una conductivitat significativa.
- (ii) No s'aconsegueix la mineralització completa (romanen intermedis de reacció).
- (iii) El TOC decau molt lentament (es necessita molt de temps).

L'oxidació anòdica amb ànode de *BDD*, per contra, presenta uns resultats que, més que prometedors, són ja una realitat com es podrà comprovar en els capítols de resultats d'aquesta tesi. El comportament d'aquest ànode és excel·lent, sobretot i tal i com s'ha indicat anteriorment, gràcies a l'elevada sobretensió d'oxigen que té, la qual permet una abundant producció de radicals hidroxil actius o efectius de cara a la degradació dels compostos orgànics [252, 253]. El *BDD* mostra poca activitat respecte a l'evolució d'oxigen: el potencial d'evolució d'oxigen és 2,3 V vs. *SHE* per a aquests ànodes sobre suport de *p*-Si, un valor que és aproximadament 1 V més elevat que el potencial estàndard d'evolució d'oxigen, que és 1,23 V vs. *SHE* [251]. D'altra banda, l'elevada àrea específica del *BDD* i les seves propietats li confereixen una gran capacitat de producció de radicals hidroxil efectius.

L'oxidació anòdica amb *BDD* degrada lentament els compostos quan les densitats de corrent aplicades són baixes, però mostra molt bons resultats a densitats moderades de 15-30 mA cm⁻².

Comninellis i col. [254, 255] han desenvolupat un model matemàtic teòric que permet estimar l'evolució del *COD* i de l'eficiència de corrent durant el procés d'oxidació en condicions galvanostàtiques. La variació de la intensitat de corrent límit amb el temps es pot expressar en funció del valor de *COD* (Equació 5.-1):

$$i_{lim}(t) = n F k_m COD(t)$$

Equació 5.-1

on $i_{lim}(t)$ ve donada en A m⁻², n és el nombre d'electrons intercanviats, F és la constant de Faraday ($F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$), k_m (en m s⁻¹) és el coeficient de transport de massa en el reactor, i $COD(t)$ és el valor de la Demanda Química d'Oxigen a cada temps (en mols O₂ m⁻³).

Es poden considerar dos casos límit:

- (i) $i_{aplicada} < i_{lim}$: la concentració de contaminant és prou elevada i l'electròlisi està controlada per la corrent límit (Eficiència = 100%, i el COD decreix linialment).
- (ii) $i_{aplicada} > i_{lim}$: control per transport de matèria (Eficiència < 100%, i el COD decreix exponencialment) i prenen importància les reaccions paràsites.

En els apartats de resultats es mostrarà que la capacitat oxidant d'aquest ànode és tal que inclús és capaç d'oxidar l'electròlit de fons Na_2SO_4 , generant espècies oxidants com els anions peroxodisulfat, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. En la secció 6.2 es comenten més en profunditat les característiques i bibliografia de l'ànode de *BDD*.

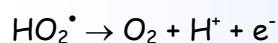
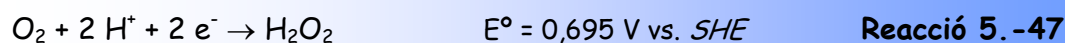
En els estudis d'oxidació anòdica duts a terme en aquesta tesi s'han emprat càtodes de grafit i d'acer inoxidable, i en els estudis dels processos electro-Fenton i fotoelectro-Fenton s'han inclòs resultats corresponents a oxidacions anòdiques emprant càtodes de difusió d'oxigen a tall de comparació entre l'oxidació anòdica, l'electro-Fenton i el fotoelectro-Fenton.

5.3.3.3. Processos Electroquímics d'Oxidació Avançada

/ Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs)

Els Processos Electroquímics d'Oxidació Avançada (*EAOPs*) es basen en l'electròlisi indirecta o assistida, en la qual el compost orgànic d'interès és eliminat de la dissolució mitjançant espècies actives generades com els radicals $\cdot\text{OH}$, o bé oxidants generats electroquímicament com per exemple el H_2O_2 . Els principals processos d'aquest tipus són: oxidació anòdica, electrogeneració d'oxidants, electro-Fenton, fotoelectro-Fenton, peroxi-coagulació i fotoperoxi-coagulació. En el present treball, els *EAOPs* aplicats han estat: **electro-Fenton**, **fotoelectro-Fenton**, i oxidació anòdica.

En l'oxidació anòdica el peròxid d'hidrogen s'electrogena en el càtode per reducció bieletrònica de l'oxigen (Reacció 5.-47), i aleshores els contaminants poden ser oxidats simultàniament pels radicals hidroxil generats a l'ànode, pel H₂O₂ electrogenerat al càtode, i pels radicals hidroperoxil produïts durant la descomposició anòdica del H₂O₂ (Reaccions 5.-48 i 5.-49):



Els elèctrodes utilitzats han estat un càtode de difusió d'oxigen (en el darrer treball presentat es mostra també l'ús d'un càtode de feltre de carbó) i un ànode de Pt o de BDD.

La capacitat oxidativa dels sistemes basats en la producció de radicals hidroxil combinats amb l'electrogenació catòdica de peròxid d'hidrogen s'incrementa en afegir catalitzadors metàl·lics, generalment sals de ferro o coure (Reacció 5.-3).

La producció in situ de peròxid d'hidrogen és una interessant alternativa al transport i emmagatzematge, ja que es tracta d'un compost de descomposició espontània, catalitzada per metalls i afavorida per la llum UV a alta temperatura. A més, la generació electroquímica ofereix l'avantatge que es pot dosificar de forma senzilla, mitjançant el control de la corrent o el potencial aplicats.

Aquests mètodes fan disminuir el temps d'electròlisi necessari, i eviten el transport de peròxid d'hidrogen perquè el generen in situ. I encara més important, com que els reactius de Fenton, H₂O₂ i Fe²⁺, es generen controladament, hi ha menys reaccions competitives que en els processos Fenton no electroquímics. Aquestes últimes reaccions són responsables d'una menor disponibilitat de radicals hidroxil per a l'oxidació dels contaminants [256].

En els processos electro-Fenton i fotoelectro-Fenton també s'han utilitzat ànodes de Pt o BDD i càtodes de difusió d'oxigen o de feltre de carbó.

Donat que aquests processos es basen en el cicle catalític Fe^{3+}/Fe^{2+} , és a dir, en la regeneració del Fe^{2+} per tal de disposar contínuament de radicals hidroxil per reacció de Fenton, i les reaccions comentades en l'apartat 5.3.2.1. (Reaccions 5.-4, 5.-10 i 5.-15) són massa lentes, alguns autors suggereixen la necessitat de dur a terme la reducció de Fe^{3+} en el càtode [257].

Les electròlisis es poden realitzar galvanostàticament (intensitat de corrent aplicada fixa), com en els treballs que es comenten en l'apartat de resultats d'aquesta memòria, o bé potencioestàticament (potencial aplicat constant). En aquesta darrera situació, Tzedakis i col. [258] i Panizza i col.[115] han establert que la reducció de l'oxigen a peròxid d'hidrogen es pot efectuar a un potencial de treball de $E = -0,3$ V (vs. SCE, $E = 0.242$ V vs. SHE) en medi àcid saturat d'oxigen. En canvi, es dona a $E = -0,6$ V (vs. SCE) segons Tzedakis i col. [258], i a $E = -0,5$ V (vs. SCE) segons Oturan i col. [257] quan l'oxigen i el ferro es redueixen simultàniament al càtode.

➤ **Reactiu de Fenton Electrogenerat (*Electrogenerated Fenton's Reagent, EFR*):**

Es basa en la generació de radicals hidroxil a partir de la reacció de Fenton (Reacció 5.-3) en el compartiment catòdic d'una cel·la dividida [259]. Aquest compartiment conté la dissolució amb el contaminant, i petites quantitats afegides d'un catalitzador com per exemple el Fe^{2+} . Es bombolleja O_2 contínuament per a electrogenerar in situ el H_2O_2 necessari per tal que la Reacció 5.-3 es produexi.

➤ Procés electro-Fenton:

El mètode electro-Fenton desenvolupat en el nostre laboratori [260], també basat en el *EFR*, utilitza una cel·la monocompartimental, amb ànodes de Pt o *BDD* i un càtode de carbó-tefló de difusió d'oxigen. S'afegeixen petites quantitats de Fe^{2+} com a catalitzador a la dissolució que conté els contaminants. D'aquesta manera, la mineralització es realitza per l'acció combinada dels radicals hidroxil generats a l'ànode (Reacció 5.-44 o Reacció 5.-46) i els radicals hidroxil generats al si de la dissolució (Reacció 5.-3) aprofitant el H_2O_2 electrogenerat al càtode (Reacció 5.-47). I en certa mesura, també hi intervenen els radicals hidroperoxil formats per la descomposició del peròxid d'hidrogen a l'ànode (Reacció 5.-48) [261]. A partir d'estudis cinètics de degradació de compostos orgànics per mitjà de radicals hidroxil es pot estimar una concentració estacionària de radicals hidroxil en dissolució, $[\cdot\text{OH}] \approx 10^{-13} \text{ M}$ [262].

L'electrogeneració de H_2O_2 (Reacció 5.-47) es pot realitzar emprant càtodes de difusió d'oxigen [263, 264], que és l'elèctrode utilitzat en el nostre laboratori per tractar aigües contaminades mitjançant el procés electro-Fenton [265-276]. Cal destacar que alguns dels treballs citats no solament es centren en l'ús del càtode de difusió d'oxigen aplicat al procés electro-Fenton sinó que també s'empren en els processos fotoelectro-Fenton, peroxi-coagulació i fotoperoxi-coagulació que s'expliquen més endavant. Alternativament, es poden utilitzar d'altres càtodes per a l'electrogeneració de peròxid d'hidrogen, com per exemple els de grafit [277-280], grafit anoditzat [281], carboni vitri reticulat [282-285], fons de mercuri (*mercury pool*) [286], or [287] o bé els teixits tridimensionals de carbó (*carbon cloth* [288], *activated carbon fiber felt* [280], o *carbon felt* [289-297]). Tots aquests estudis tenen com a objectiu final la destrucció de compostos orgànics, i molts d'ells apliquen la generació de peròxid d'hidrogen al procés electro-Fenton específicament.

En la resta de materials catòdics predomina la reducció tetraelectrònica de l'oxigen, ja sigui en medi àcid (Reacció 5.-50) o alcalí (Reacció 5.-51):



En la secció 6.2 es comenten més en profunditat les propietats i bibliografia dels càtodes base C per a la producció de peròxid d'hidrogen, els quals estan caracteritzats per la presència de grups oxigenats funcionals en la seva superfície que faciliten l'intercanvi d'electrons amb les substàncies orgàniques.

En la Figura 5.-7 es dona una imatge gràfica dels esdeveniments que tenen lloc durant el tractament de dissolucions contaminades mitjançant el procés electro-Fenton emprant un càtode de feltre de carbó (*carbon-felt cathode*). S'hi pot observar el cicle catalític Fe^{3+}/Fe^{2+} , la presència del qual confereix als EAOPs un tret distintiu en positiu respecte els AOPs comentats, i l'acció dels radicals hidroxil constantment generats sobre els compostos orgànics.

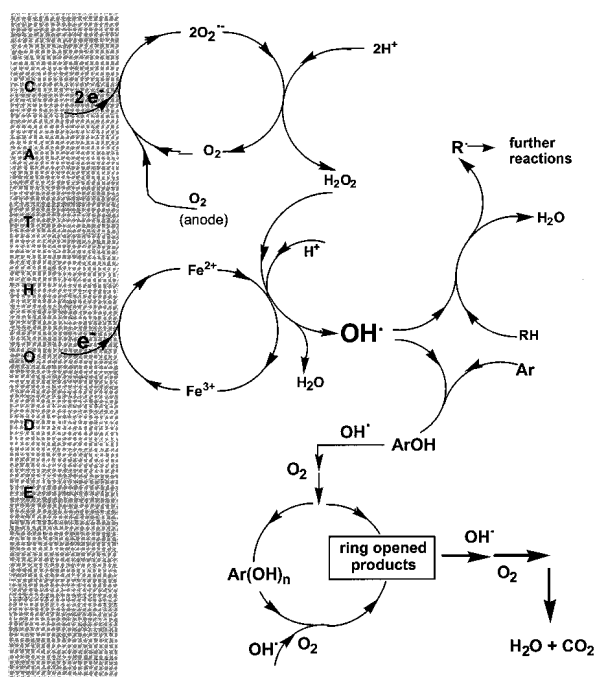


Figura 5.-7 Producció electrocatalítica de radicals $\cdot OH$ en el procés electro-Fenton amb un feltre de carbó [290].

➤ Procés fotoelectro-Fenton:

En el mètode fotoelectro-Fenton el sistema de treball és anàleg a l'emprat per l'electro-Fenton, irradiant la dissolució amb llum UVA ($\lambda_{\max} = 360 \text{ nm}$). S'aconsegueixen eficàcies degradatives majors, fet que s'explica d'acord amb les Reaccions 5.-23 a 5.-26.

Parant atenció als estudis publicats en els últims anys sobre sistemes de degradació de contaminants que implementen dispositius d'irradiació, sembla que la tendència és utilitzar la radiació solar com a font UV. I no és d'estranyar, ja que la Terra rep cada any una energia solar de $1,5 \times 10^{18} \text{ kW h}$, que és un valor 28000 vegades superior a la consumida en el món anualment. Així, sorgeixen variants solars dels processos foto-Fenton i fotoelectro-Fenton (mètodes de fotocàlisi homogènia), així com dels processos de fotocàlisi heterogènia, i tots ells poden tenir una sortida més fàcil de cara a la implantació en plantes de tractament gràcies a la reducció de les despeses que suposa l'eliminació de les làmpades d'irradiació. Investigadors de la Plataforma Solar d'Almeria han publicat diversos treballs sobre plantes solars que utilitzen un camp de col·lectors Cilindre-Parabòlic Compostos (*Compound Parabolic Collectors, CPCs*), aplicats en els mètodes de fotocàlisi i foto-Fenton [298, 299]. En la Figura 5.-8 s'ofereix una visió d'aquests col·lectors. És un fet que la fotoquímica solar és una aplicació important avui dia [300-302]. En el nostre grup també s'estan duent a terme estudis en aquest àmbit.

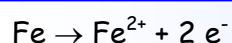


Figura 5.-8 Col·lectors CPC.

➤ Peroxi-coagulació i Fotoperoxi-coagulació:

La peroxi-coagulació i la fotoperoxi-coagulació són similars als anomenats Processos Fenton Anòdics (*Anodic Fenton Processes*), però en aquests últims mètodes s'empra una cel·la dividida, mentre que en els primers s'utilitza una cel·la monocompartimental.

La peroxi-coagulació i la fotoperoxi-coagulació són tecnologies similars a l'electro-Fenton i al fotoelectro-Fenton, respectivament, perquè en el càtode es produeix H_2O_2 com ja ha quedat descrit. L'única diferència és l'ànode utilitzat. Així, en els mètodes de coagulació s'utilitza un ànode de sacrifici de ferro, de manera que contínuament es produeixen ions Fe^{2+} in situ (electrogeneració de H_2O_2 i Fe^{2+} in situ) per dissolució anòdica de l'ànode (Reacció 5.-52):



Reacció 5.-52

S'ha trobat que l'excés d'ions Fe^{3+} produïts per la reacció de Fenton (Reacció 5.-3) genera un dipòsit vermellós d'hidròxid de Fe(III) hidratat on queden retingudes grans quantitats d'intermedis orgànics, fet que afavoreix la ràpida desaparició (que no vol dir destrucció) de la matèria orgànica.

Els resultats anteriorment obtinguts en el nostre laboratori posen de manifest la conveniència de treballar a un pH proper a 3 en tots els EAOPs emprats [267], que com ja s'ha comentat prèviament és el pH òptim per a la producció de radicals hidroxil mitjançant la reacció de Fenton. La disminució de la velocitat d'oxidació a pH superiors, fet encara més pronunciat a $\text{pH} > 6$, està lligada a la precipitació del $\text{Fe}(\text{OH})_3$: d'una banda, s'inhibeix la regeneració de Fe^{2+} a partir de Fe^{3+} lliure, i d'altra banda es produeix la passivació dels elèctrodes per precipitació de partícules sobre la superfície [303]. En la literatura es citen també estudis en cel·la dividida, en la qual resulta una disminució de pH en el compartiment anòdic (a causa de l'alliberament

de protons durant l'oxidació anòdica de l'aigua) i un augment de pH en el catòdic (reacció de Fenton) [290].

Com en el cas de les reaccions de Fenton i foto-Fenton, hi ha estudis sobre les reaccions d'electro-Fenton i fotoelectro-Fenton co-catalitzades amb Cu^{2+} [304]. En els articles 1 i 2 d'aquesta memòria s'ha inclòs també l'estudi del sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

Es pot trobar més informació sobre tots aquests mètodes electroquímics en el llibre de Tarr [110]. Com a resum de tota aquesta explicació sobre mètodes de tractament d'aigües, la Figura 5.-9 mostra el rang de COD òptim per a l'aplicació de diversos processos de degradació. Es pot observar que els EAOPs són vàlids en tot el rang, encara que econòmicament i quant a eficàcia són més adients entre 0.1 i 25 g L^{-1} (és a dir, de 100 ppm a 25000 ppm). Els AOPs són aplicables quan $\text{COD} \leq 5 \text{ g L}^{-1}$, ja que valors més grans exigeixen un consum excessiu de reactius cars [115].

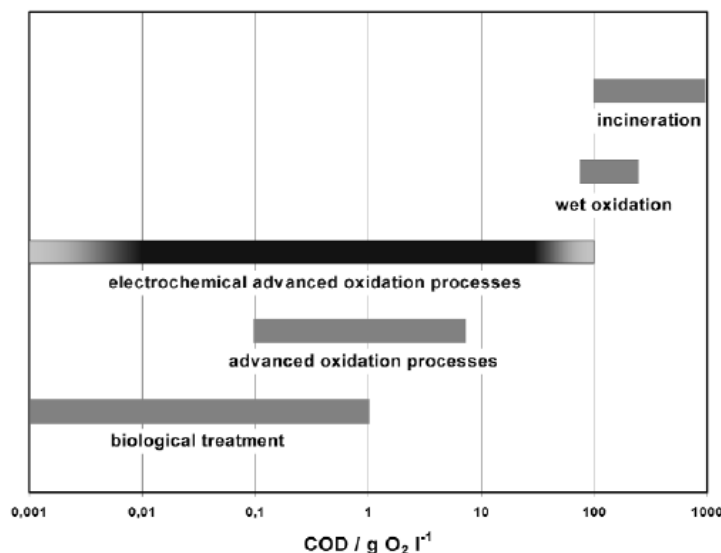


Figura 5.-9 Aplicabilitat de les tecnologies de tractament d'aigües en funció del contingut de matèria orgànica (COD) [305].

Tot just abans d'encetar la classificació de les diferents tecnologies de tractament d'aigües s'ha introduït una idea que en l'actualitat s'està imposant amb força: combinar una sèrie de processos que successivament vagin acondicionant els efluent contaminats i disminuint la seva toxicitat, de cara a la destrucció total dels mateixos. En aquest sentit, un bon exemple es troba en l'acoblament del procés electro-Fenton amb els processos de degradació biològica [306]: en aquest cas, el pretractament mitjançant electro-Fenton elimina un 66% dels polifenols presents en aigües residuals provinents de la producció d'oli d'oliva, la qual cosa millora la posterior digestió anaeròbica. També s'han publicat combinacions entre el procés foto-Fenton i els tractaments biològics per a l'eliminació de colorants [307] o pesticides [308].

6. PART EXPERIMENTAL / EXPERIMENTAL SECTION

Totes les qüestions experimentals es descriuen amb detall en les quatre parts que conformen aquest capítol: els sistemes de treball, els elèctrodes base C singulars emprats (es discuteixen diversos aspectes relacionats amb l'ànode de *BDD* i els càtodes de difusió d'oxigen i de feltre de carbó), els procediments analítics aplicats (reactius, tècniques, instrumentació, mètodes analítics i càlculs), i la metodologia seguida.

6.1. SISTEMA EXPERIMENTAL / EXPERIMENTAL SETUP

Bona part de les electròlisis (articles 1-6) s'han dut a terme en cel·les còniques d'un sol compartiment i obertes, de 100 mL de capacitat, amb una camisa de termostatització (Figura 6.-1). En aquestes cel·les s'han tractat volums de dissolució

de 100 mL. Les electròlisis de l'article 7 s'han realitzat en cel·les cilíndriques de vidre no dividides, de 6 cm de diàmetre i amb una capacitat de 250 mL. En aquestes cel·les s'han tractat volums de 200 mL.

En finalitzar les electròlisis, les cel·les es renten amb aigua desionitzada, després es deixen en mescla cròmica (una dissolució de dicromat de potassi en medi sulfúric concentrat) durant 10 minuts i posteriorment s'esbandeixen amb aigua milli-Q.



Figura 6.-1 Cel·la electrolítica cònica de 100 mL de capacitat amb camisa de termostatització.

Al llarg de la tesi s'han utilitzat diferents tipus d'elèctrodes (Figura 6.-2):

(i) Ànodes:

-Pt (SEMPSA):

Generalment és una làmina de Pt del 99,99% de puresa, amb 3 cm² d'àrea aparent. En els experiments de l'article 7 s'empra també una malla cilíndrica de Pt de 4,5 cm² d'àrea aparent.

En acabar d'utilitzar-lo es renta amb aigua desionitzada, després es crema en el bunsen i finalment s'esbandeix amb aigua milli-Q.

-BDD (CSEM):

Pel·lícula prima (*thin-film*) de diamant de 3 cm² d'àrea aparent i 2 μm de gruixària, amb 1300 ppm de bor, dipositada sobre una oblea monocristal·lina de Si₁₀₀ tipus P de 1 mm de gruixària.

Habitualment es renta només amb aigua, però cada cert temps i/o en cas de detectar pèrdua d'activitat (*fouling*) i també en activar-lo per primer cop es fa una polarització anòdica: electròlisi a 100 mA en medi H₂SO₄ 1 M durant 30 min. Aquest procediment permet transformar la superfície hidrofòbica (grups C-H apolars) en hidrofílica (grups polars que contenen oxigen).

(Consultar secció 6.2)

(ii) Càtodes:

-Grafit (Sofacel):

Barra paral·lepípeda de 3 cm² d'àrea aparent.

En acabar d'utilitzar-lo es renta en un bany d'ultrasons durant 2 min, summergeit en aigua milli-Q.

-Acer:

Làmina d'acer inoxidable AISI 304 de 3 cm² d'àrea.

En acabar d'utilitzar-lo es renta amb aigua milli-Q, i en cas d'afectació superficial prèviament es poleix manualment amb paper de carbur de silici.

-Càtode de difusió d'oxigen (E-TEK):

Tela circular de C_{black}-PTFE de 3 cm² d'àrea aparent.

Normalment es renta amb aigua milli-Q, però en els experiments en què es fan servir sals de ferro o coure cal rentar amb una mescla H₂O/HCl_{conc} 1:1 (*v/v*) i posteriorment summergeir en aigua milli-Q. En tots els casos s'asseca amb un corrent d'aire posterior al rentat.

L'activació per primer cop es fa mitjançant una electròlisi a 300 mA en medi Na_2SO_4 50 mM durant 2 hores.

(Consultar secció 6.2)

-Càtode de feltre de carbó (Carbone Lorraine):

Teixit (*felt*) de 70 cm² d'àrea aparent (17 cm x 4,1 cm).

En acabar d'utilitzar-lo es renta amb aigua milli-Q, després es passa una mica de dissolució de HCl o H_2SO_4 de pH = 3, i finalment s'esbandeix amb aigua milli-Q i s'asseca per absorció en paper.

L'activació per primer cop es fa mitjançant immersió en una dissolució de HCl o H_2SO_4 de pH = 3, a 50 °C durant 24 hores.

(Consultar secció 6.2)

Generalment, els elèctrodes es situen cara a cara en la cel·la, i la separació habitual entre l'ànode i el càtode és 1 cm. Quan s'usa el càtode de feltre de carbó, l'ànode es troba situat al centre de la cel·la i el càtode cobreix tota la paret interna de la cel·la.

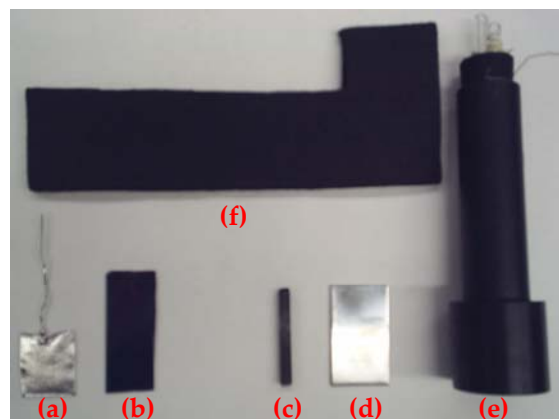


Figura 6.-2 Elèctrodes emprats: ànode de Pt (a), ànode de BDD (b), càtode de grafit (c), càtode d'acer (d), càtode de difusió de O_2 (e) i càtode de feltre de carbó (f).

Les Figures 6.-3 a 6.-5b donen una visió més directa dels muntatges finals emprats per als processos oxidació anòdica, electro-Fenton i fotoelectro-Fenton amb el càtode de difusió d'oxigen i el càtode de feltre de carbó.

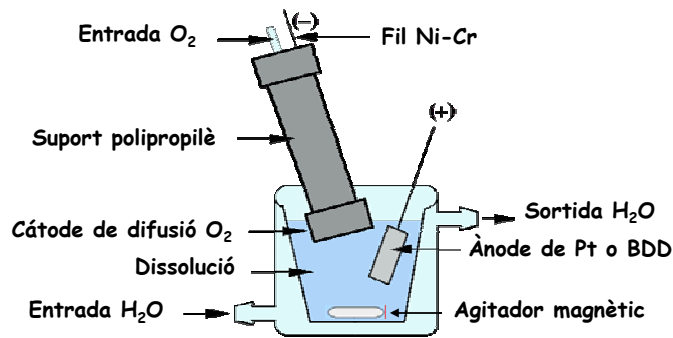


Figura 6.-3 Esquema del sistema experimental amb càtode de difusió de O₂.

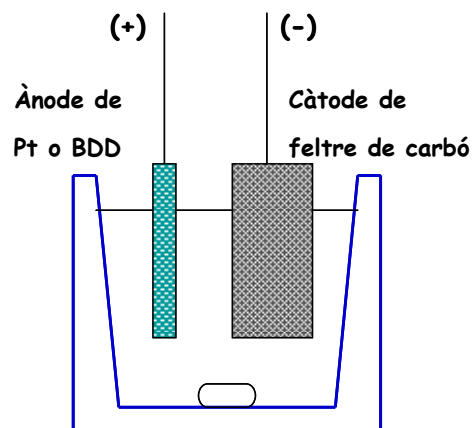


Figura 6.-4 Esquema del sistema experimental amb càtode de feltre de carbó.

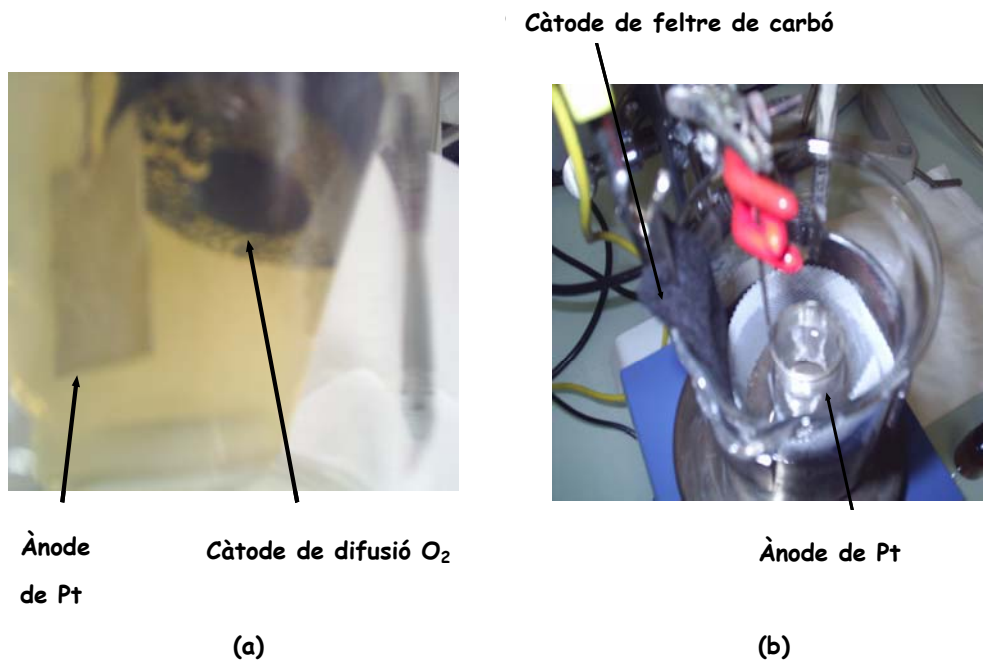


Figura 6.-5 Fotografies de sistemes experimentals per als processos oxidació anòdica i electro-Fenton: a) ànode de Pt / càtode de difusió de O₂, b) ànode de Pt / càtode de feltre de carbó.

En tots ells es pot observar la disposició del càtode i de l'ànode en la cel·la electrolítica. La situació és anàloga tot substituint l'ànode de Pt pel de *BDD*. Per a les oxidacions anòdiques amb càtodes d'acer o grafit, la disposició és la mateixa tot substituint els càtodes esmentats per aquests darrers.

En la Taula 6.-1 es presenten les combinacions d'elèctrodes amb què s'ha treballat en els diferents sistemes experimentals emprats:

Taula 6.-1 Combinacions d'elèctrodes utilitzades en aquest treball.

Procés	Ànode	Càtode
Oxidació anòdica	Pt	Grafit
		Acer
		Càtode difusió O ₂
	<i>BDD</i>	Grafit
		Acer
		Càtode difusió O ₂
Processos Electro-Fenton i Fotoelectro-Fenton	Pt	Càtode difusió O ₂
		Feltre de carbó
	<i>BDD</i>	Càtode difusió O ₂
		Feltre de carbó

Els experiments s'han realitzat en condicions galvanostàtiques (intensitat aplicada constant). En la major part d'ells (articles 1-6) s'ha emprat un potenciòstat/galvanostat Amel, model 2053 (Figura 6.-6), mesurant contínuament el voltatge de la cel·la amb un multímetre Demestres, model DM 605 (Figura 6.-7).



Figura 6.-6 Potenciòstat-galvanostat Amel, model 2053.



Figura 6.-7 Multímetre Demestres, model DM 605.

Les electròlisis de l'article 7 s'han dut a terme amb una font d'alimentació Hameg, model HM 8040 triple power supply (Figura 6.-8), o bé una font Micronics-Systems, model MX 30 V – 10 A (Figura 6.-9).



Figura 6.-8 Font d'alimentació Hameg, model HM 8040 triple power supply.



Figura 6.-9 Font Micronics-Systems, model MX 30 V - 10 A.

En els estudis de variació de temperatura s'ha fet servir un termòstat Haake, model DC 1. El control de la temperatura de les dissolucions s'ha assegurat amb l'ús continu de sondes termomètriques Checktemp.

El pH de la dissolució s'ha controlat amb un pH-metre Crison 2000 o bé amb un Eutech Instruments, model CyberScan pH1500.

Al llarg de les electròlisis les dissolucions s'han agitat magnèticament amb un agitador Schott, model MR 1160.

Per als processos amb irradiació s'ha fet servir llum UVA provinent d'un tub Philips de 6 W (*black light/blue tube*), que presenta un espectre comprès en el rang 300-420 nm i amb una intensitat màxima a 360 nm, col·locat a 4 cm des de la part superior de la

cel·la. L'energia de fotoionització que arribava a la dissolució era $140 \mu\text{W cm}^{-2}$, a tenor de les dades proporcionades a $514 \mu\text{m}$ per un mesurador làser NRC 820.

Per als processos en què s'ha fet servir el càtode de difusió d'oxigen, el flux d'oxigen introduït en el tub de polipropilè a través d'un tub de vidre s'ha fixat a 20 mL min^{-1} amb un rotàmetre Gilmont. Quan s'ha fet servir el càtode de feltre de carbó, el flux d'aire introduït en la dissolució a través d'un tub fritat s'ha fixat a 1 L min^{-1} amb un rotàmetre Swiss One Safety SA, model MR 3000 Series.

En general, les mostres extretes s'han filtrat amb filtres Whatman de PTFE de $0,45 \mu\text{m}$ prèviament a les anàlisis.

6.2. ELÈCTRODES BASE C / C-BASED ELECTRODES

Els materials de base C han estat utilitzats en diverses aplicacions electroquímiques, des de l'electroanàlisi a l'emmagatzematge d'energia.

Existeixen dos al·lòtrops principals del carboni:

- (i) Diamant: àtoms de C formant enllaços sp^3 tetragonals amb els veïns propers.
- (ii) Grafit: àtoms de C formant enllaços sp^2 coplanars amb els veïns propers, amb una estructura hexagonal en els plans.

El C_{grafit} és la forma termodinàmicament estable a temperatura i pressió ambient, mentre que el C_{diamant} és la forma estable tan sols a $T > 1300$ °C i $P > 40$ quilobars. Donat que el mecanisme de reordenament des de la forma diamant cap a la forma grafit no és senzill, ja que la barrera energètica per a aquesta conversió és força elevada, el C_{diamant} sintetitzat roman com a forma metaestable a T i P ambient.

A més de les formes cristal·lines, existeixen formes amorfes de C que contenen enllaços sp^2 i sp^3 en varies proporcions. Aquestes formes habitualment contenen quantitats significatives d'hidrogen en les estructures.

En aquesta tesi s'han fet servir càtodes i ànodes base C.

Els càtodes base C s'empren de forma habitual en la producció de peròxid d'hidrogen perquè altres materials que podrien ser igualment adients i presenten altes eficiències, resulten tòxics (Hg) o bé cars (Au). Per tal d'accelerar la velocitat del procés cal fer servir elèctrodes tridimensionals [264] o elèctrodes de difusió de gas

(*Gas Diffusion Electrodes, GDEs*) [309-312], i d'aquesta manera es pot superar la limitació per transferència de matèria causada per la baixa solubilitat de l'oxigen en aigua (~ 1 mM). Està demostrat a escala de laboratori que tant els elèctrodes tridimensionals [284] com els *GDEs* [260] poden reduir oxigen per produir H₂O₂ en dissolucions àcides a les velocitats requerides per al tractament d'efluents contaminats.

Quant a l'evolució històrica de l'ús d'elèctrodes base C per a la producció de peròxid d'hidrogen, cal dir que en 1986 es va aplicar per primera vegada el Reactiu de Fenton Electrogenerat (*EFR*) al tractament d'aigües residuals, fent servir una cel·la dividida amb un ànode de Pt i un càtode de grafit [259]. En 1993, Hsiao i col. [282] van estudiar la hidroxilació del clorobenzè i el fenol emprant una cel·la no dividida, amb un ànode de Pt per a la producció d'oxigen i un càtode de carboni vitri reticulat per a la generació de H₂O₂ i Fe(II). En 1994 l'equip de Brillas va patentar d'un càtode de *C_{black}-PTFE* de difusió d'oxigen per a la producció de H₂O₂ [313]. A partir de l'any 2000 diversos autors han proposat l'ús de teixits tridimensionals de carbó com a càtodes: feltre de carbó (*carbon felt*) per a la destrucció d'herbicides [290] i la disminució de la turbidesa i el carboni orgànic dissolt [314, 315], feltre de fibres de carbó actiu (*ACF*) per al tractament d'aigües que contenen colorants [280], i tela impregnada amb carbó (*carbon cloth*) per a eliminar cloroanilines [288]. Per últim, han aparegut recentment compòsits de nanopartícules de Cu₂O sobre nanotubs de carboni, els quals en presència d'oxigen i Fe²⁺-EDTA produeixen H₂O₂ per irradiació amb llum solar, presentant una efectivitat raonable durant força temps [316].

Prèviament, en l'apartat 5.3.3. s'ha donat informació sobre la utilització dels *GDEs* per a la reducció bielectrònica d'oxigen, així com diverses cites bibliogràfiques al respecte. En els apartats 6.2.2. i 6.2.3. es comentaran les característiques dels dos càtodes base C emprats en aquest treball per a la producció de peròxid d'hidrogen: el càtode de difusió d'oxigen i el càtode de feltre de carbó.

D'altra banda, la tecnologia basada en el diamant ha adquirit un creixent interès inclús a nivell industrial, donades les tècniques de síntesi que permeten el·laborar diamant policristal·lí a un preu 'raonable'. Aquest fet, juntament amb les propietats remarcables que presenta el diamant, ha cridat l'atenció de la comunitat científica, la qual ha trobat múltiples aplicacions per a un material tan singular [317]: sonoelectroquímica, electroanàlisi, tractament d'aigües contaminades, o detecció de contaminants en el medi ambient, entre d'altres. Recentment han aparegut reculls bibliogràfics que recopilen alguns dels resultats obtinguts [318, 319].

El diamant no dopat és un aïllant elèctric amb un *gap* de 5,45 eV, de manera que la seva resistivitat és de l'ordre de $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$. El diamant té una estructura tancada i rígida que dificulta l'emplaçament d'àtoms d'impureses. Segons el tipus d'impureses introduïdes, es poden aconseguir materials amb dos tipus de comportaments: P i N [320].

El dopatge amb fòsfor i arsènic no ha generat C_{diamant} de tipus N de forma satisfactòria. En canvi, els elèctrodes de diamant dopat amb nitrogen (*Nitrogen-Doped Diamond electrodes, NDD*), que presenten una finestra electroquímica de fins 4 V, sí mostren resultats prometedors [321]. De tota manera l'estudi d'aquests materials encara és força incipient en comparació amb els elèctrodes de *BDD*.

El dopatge amb bor crea un material amb comportament de tipus P, amb els àtoms de bor en posició substitucional creant un nivell acceptor a uns 0,35 eV sobre la banda de valència. Quan els nivells de dopatge són baixos, el diamant actua com un semiconductor extrínsec, i quan són alts actua com a semi-metall. Els valors típics de dopatge es troben en el rang 500-8000 ppm. Els ànodes de diamant dopat amb bor (*BDD*) han estat introduïts en l'apartat 5.3.3. d'aquesta memòria, i s'analitzaran amb més en detall en l'apartat 6.2.1.

Les propietats electroquímiques dels elèctrodes *F-BDD* (*Fluorinated Boron-Doped Diamond electrodes*) també han estat estudiades per part d'alguns autors [322, 323]. Els resultats mostren enllaços C-F en la superfície del *BDD*, els quals confereixen un caràcter més hidròfob a la superfície. A més, l'evolució d'hidrogen es desplaça cap a potencials més catòdics (-2,3 V versus *SHE*) en comparació amb els elèctrodes de *BDD*, i es pot assolir una finestra electroquímica de fins 5 V d'amplada.

6.2.1. Ànode de diamant dopat amb bor / *Boron-doped diamond anode (BDD)*

En aquest apartat es discuteixen diversos aspectes relacionats amb el *BDD*, tots els quals es troben més desenvolupats en altres treballs indicats. Totes les dades que es presenten sobre el procés de fabricació o els assajos de caracterització són merament un complement informatiu i bibliogràfic, i en cap cas han estat objecte d'aquesta tesi.

L'any 1987 Pleskov va publicar el primer treball sobre l'electroquímica del diamant [324]. Des d'aleshores, molts investigadors han dedicat temps i recursos a l'estudi de diferents aspectes en aquest camp, i inclús alguns articles de revisió [325] i algunes tesis doctorals s'han focalitzat de ple en l'elèctrode de diamant dopat amb bor [326, 327].

Els elèctrodes de *BDD* presenten resultats excel·lents quant al tractament d'aigües contaminades [328-334]. D'altres elèctrodes alternatius per a aquesta aplicació presenten inconvenients considerables: el carbó amorf es desactiva ràpidament a causa de la passivació de la superfície (*fouling*), uns altres mostren una oxidació molt selectiva (IrO_2), alguns introdueixen elements tòxics en el medi (PbO_2) i en altres apareixen problemes amb el temps de vida útil (SnO_2).

Les **característiques** més remarcables dels elèctrodes de *BDD* són:

- Elevada sobretensió d'evolució d'oxigen (2,3 vs. *SHE*).
- Bona estabilitat química del diamant, tot i amb grans nivells de dopatge.
- Conductivitat elèctrica acceptable, mercès al dopatge amb els àtoms de bor.
- Caràcter inert, fet important en ambients agressius.
- Poca adsorptivitat.
- Molt bon comportament a densitats de corrent moderades.
- Conductivitat tèrmica elevada del diamant, fet que possibilita un bon control de la temperatura superficial.
- Valors baixos de corrents de fons (*background current*), que fan d'aquest elèctrode un bon material per a l'electroanàlisi.

Aquest comportament tan particular i que ha donat lloc a múltiples aplicacions i publicacions, s'atribueix a tres factors fonamentalment [335]:

1. Absència de funcionalització electroactiva C-O, en una superfície que presenta terminacions H.
2. Baixa densitat d'estats electrònics superficials propers al nivell de Fermi, causat per la naturalesa semiconductora/semimetàl·lica.
3. La superfície de diamant actua com una disposició de microelèctrodes amb moltes regions electroquímicament actives separades per regions aïllants.

S'ha esmentat la particularitat dels elèctrodes de *BDD* referent a la seva elevada sobretensió d'oxigen, però parlant amb precisió cal definir el *BDD* com a 'elèctrode amb una àmplia finestra electroquímica' (*wide electrochemical window electrode*, Figura 6.-10): en el cas d'elèctrodes d'alta qualitat, l'evolució d'hidrogen comença a l'entorn de -1,25 V versus *SHE* i l'evolució d'oxigen té lloc a +2,3 V versus *SHE*, de manera que l'amplada de la finestra electroquímica és de l'ordre de 3 V. Aquesta amplada

disminueix amb el descens de la qualitat del material i amb la presència d'impureses sp^2 . És a dir, que els elèctrodes de *BDD* presenten una elevada sobretensió d'evolució d'oxigen i d'hidrogen. Aquest fet és molt important, perquè l'evolució d'oxigen i d'hidrogen són les dues reaccions paràsites més significatives quan es duen a terme processos d'electròlisi en medi aquós. Com que el *BDD* dificulta aquestes dues reaccions, els processos d'oxidació de contaminants són més eficients energèticament i, per tant, econòmicament.

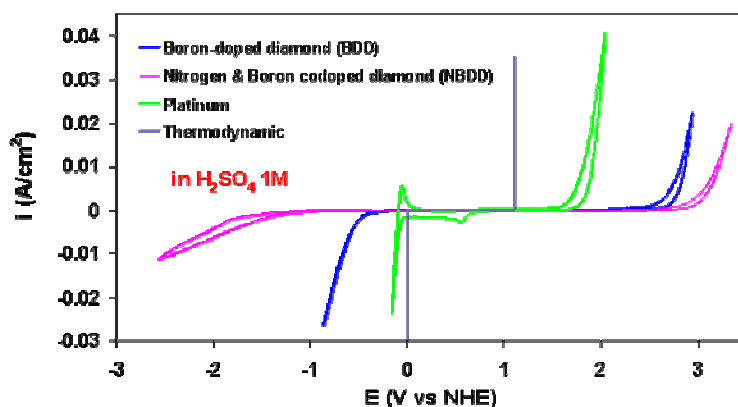


Figura 6.-10 Àmplia finestra electroquímica del *BDD* (*BDD wide electrochemical window*).

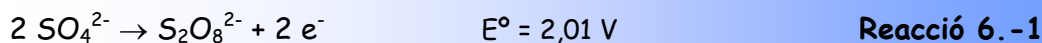
És necessari remarcar el caràcter inert de la superfície del *BDD*, ja que aquesta característica permet donar una explicació al mecanisme de radicals fisisorbts proposat en l'apartat 5.3.3.2. per a aquest elèctrode actuant com a ànode. Així, el caràcter inert permet produir i acumular una gran quantitat de radicals hidroxil adsorbts dèbilment a la superfície, éssent difícil que formin un enllaç fort amb la xarxa de l'òxid superficial de l'elèctrode.

S'ha parlat fins ara del paper preponderant que tenen els radicals hidroxil en el procés d'oxidació anòdica amb *BDD*, i efectivament aquesta és l'espècie més important. Tanmateix, els mecanismes d'oxidació en aquests casos en realitat presenten un caràcter sinèrgic, ja que com es pot observar en l'apartat de resultats

són varies les espècies oxidants que intervenen en els diferents sistemes experimentals en què s'empra l'ànode de *BDD*. En termes generals, l'oxidació dels contaminants orgànics amb *BDD* presenta tres contribucions:

1. Oxidació mediada per radicals hidroxil (transferència d'oxigen).
2. Electro-oxidació directa en la superfície del *BDD* (transferència electrònica).
3. Oxidació mediada per altres espècies generades electroquímicament.

Les contribucions 1 i 2 són les principals, i pren més importància l'una o l'altra en funció del potencial de treball aplicat: a mesura que augmenta el potencial i s'apropa a la regió d'evolució d'oxigen, minva l'extensió en què es dona l'oxidació directa i prenen importància les reaccions via radicals hidroxil [336]. Cal fer especial menció a la contribució 3: a banda dels radicals hidroxil, una espècie oxidant formada en els sistemes amb *BDD* que ha rebut notable atenció és l'ió persulfat o peroxodisulfat, $S_2O_8^{2-}$ [326, 337]. Efectivament, quan es treballa en medi on hi ha presència d'ions SO_4^{2-} (com és el cas del treball dut a terme en aquesta tesi, explicat amb més detall en l'article 4) i es disposa d'ànodes d'elevada sobretensió d'oxigen (requisit necessari, donat l'elevat potencial estàndard del parell sulfat/peroxodisulfat), es dona la formació d'ions peroxodisulfat (Reacció 6.-1):



Tots els mecanismes proposats per a la Reacció 6.-1 suggereixen el mateix intermedi clau: el radical sulfat, $SO_4^{\cdot-}$ (o bé el seu àcid conjugat, HSO_4^{\cdot}). A partir de la seva dimerització es genera l'ió peroxodisulfat.

A continuació es sintetitza el **procés de fabricació** dels elèctrodes de *BDD*:

Els estudis pioners duts a terme als Estats Units a partir del 1955 per part de la General Electric Company per a la producció de diamant sintètic feien servir

pressions i temperatures elevades (*High Pressure High Temperature process, HPHT*).

La tècnica actualment més utilitzada, *CVD (Chemical Vapor Deposition)*, permet sintetitzar diamant a temperatures i pressions molt menors. Estudis d'investigadors russos demostraren que aquest procés es pot aplicar per a fer créixer diamant sobre substrats diferents al diamant. En 1982 es va construir al *National Institute for Research in Inorganic Materials* de Japó un reactor de filament calent (*hot filament reactor*), i l'any següent es va donar a conèixer el reactor de plasma per microones (*micro-wave plasma reactor*). La tècnica de plasma és una alternativa menys aplicada que la de deposició química en fase vapor.

Els elèctrodes de *BDD* emprats en aquest treball s'han fabricat en el *CSEM (Centre Suisse d'Electrochimie et de Microtechnique S.A., Neuchatel, Suïssa)* mitjançant la tècnica *HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition)*, el qual s'esquematitza en les Figures 6.-11a i 6.-11b [252]. Aquesta tècnica es basa en una reacció química en fase gas, explicada més endavant, sobre un substrat sòlid, provocant la deposició de la pel·lícula de *BDD* sobre aquesta superfície. La reacció en fase gas requereix una font d'energia, que en aquest cas és un filament calent. El filament de tungstè o tàntal es troba a una temperatura en el rang 2440-2560 °C, el substrat es troba a 830 °C, i la pressió és 20-25 bar. El gas reactiu precursor és metà diluït en un excès d'hidrogen (1% CH₄ en H₂), i el gas dopant és trimetilbor o bé diborà amb una concentració de 3 ppm. La mescla gasosa s'introdueix en la càmera de reacció amb un flux de 5 L min⁻¹, de manera que s'obté una velocitat de creixement de la capa de diamant igual a 0,24 µm/h, valor una mica inferior a l'obtinguda amb la tècnica de plasma. Atès que el diamant no es pot dipositar sobre una superfície plana de silici cal realitzar un pretractament del substrat amb pasta de diamant o bé en un bany d'ultrasons amb una suspensió de diamant per tal de crear els gèrmens que estimulin el creixement. Amb aquest tractament s'aconsegueixen pel·lícules de diamant d'elevada qualitat i adherència. En finalitzar el pretractament s'introdueix l'oblea de silici en la càmera de reacció, a l'interior de la qual el diamant es diposita sobre el substrat mitjançant la

tècnica *HFCVD*. El creixement del diamant s'inicia quan àtoms individuals de C nucleen en la superfície per tal de desenvolupar una xarxa tetraèdrica sp^3 . En el decurs es generen molts àtoms d'hidrogen en el medi gasós, els quals reaccionen amb el metà i així afavoreixen la deposició i estableixen l'estructura de diamant final.

El silici és un bon substrat per diverses raons: té un punt de fusió elevat (1956 °C), es forma una capa de carbur localitzada i de pocs nanòmetres, i té un coeficient d'expansió tèrmica relativament baix. El molibdè i el tungstè exhibeixen propietats similars, i també són molt utilitzats com a substrats.

Finalment s'obtenen pel·lícules de *BDD* amb una gruixària de 1-3 μm , d'estructura policristal·lina tridimensional i morfologia columnar no texturada. La superfície presenta grups C-H apolars que confereixen característiques hidròfobes i que a més influeixen en la velocitat de les reaccions de transferència electrònica.

La resistivitat d'una pel·lícula de 1 μm de gruixària amb un contingut de bor igual a 3500 ppm és propera a 0,2 $\Omega\cdot\text{cm}$.

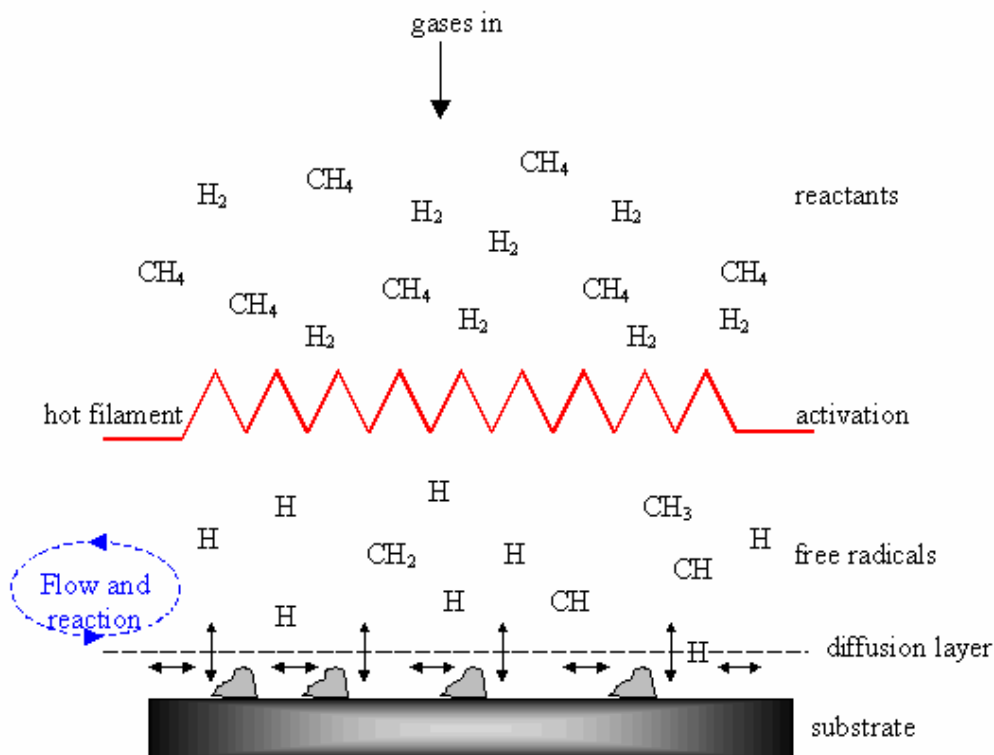


Figura 6.-11a Esquematització del procés *HFCVD* [317].

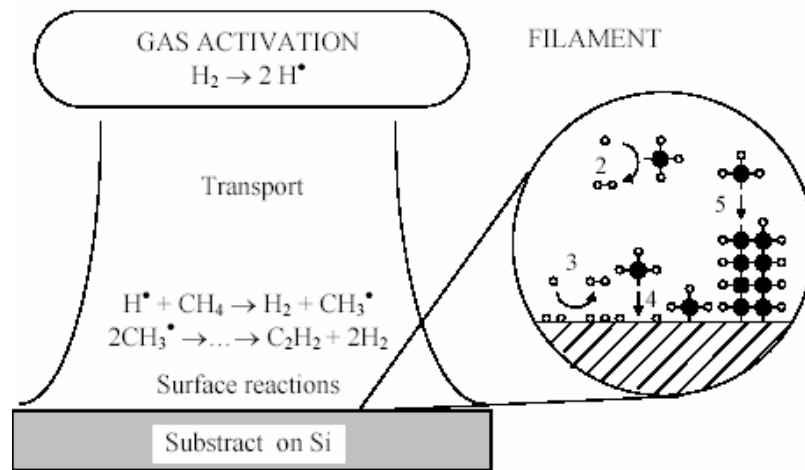


Figura 6.-11b Mecanisme de creixement de la pel·lícula de diamant sobre el substrat de Si [86].

En les Figures 6.-12a i 6.-12b es presenten imatges *SEM* de la pel·lícula de *BDD*. La superfície presenta una estructura cristal·lina contínua amb la cara <111> com a orientació preferent. En la Figura 6.-12b queda ben palesa tant la tridimensionalitat com la rugositat dels elèctrodes de *BDD* obtinguts.

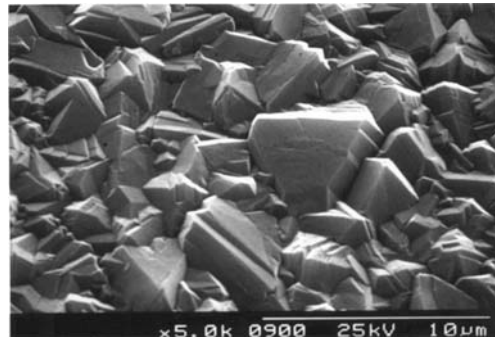


Figura 6.-12a Micrografia *SEM* de l'elèctrode de *BDD* obtingut per *HFCVD* [335].

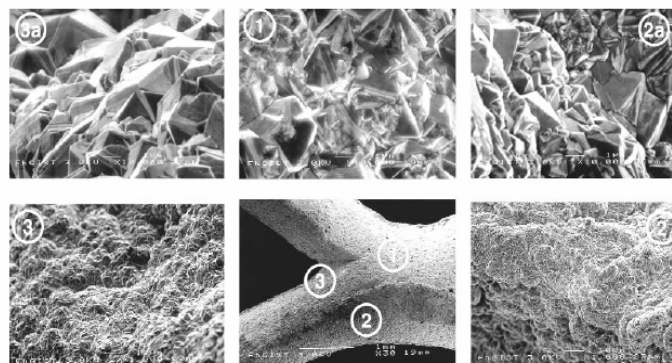


Figura 6.-12b Micrografies *SEM* del *BDD* [305].

El dopatge de bor i el nivell d'impureses és constant al llarg de tota la pel·lícula, demostrant la uniformitat aconseguida amb el procés de fabricació *HFCVD*.

L'espectre Raman de la pel·lícula de *BDD* presenta un primer pic corresponent al silici, un segon pic ample no ben definit que s'atribueix a les impureses de bor, un tercer pic que es troba a 1332 cm^{-1} i que correspon al C_{sp^3} del diamant policristal·lí, i un quart pic a 1580 cm^{-1} que pertany al C_{sp^2} del grafit (Figura 6.-13). El $C_{amorf\ sp^2}$ produeix una banda ampla i asimètrica de 1100 a 1600 cm^{-1} . A partir de la intensitat relativa dels pics 3 i 4 s'obté una relació $sp^2/sp^3 = 1\%$, fet que indica la preponderància de l'estructura diamant en la pel·lícula preparada (99% de diamant). Per tant, l'espectroscòpia Raman és una tècnica adient per a detectar presència de C_{grafit} .

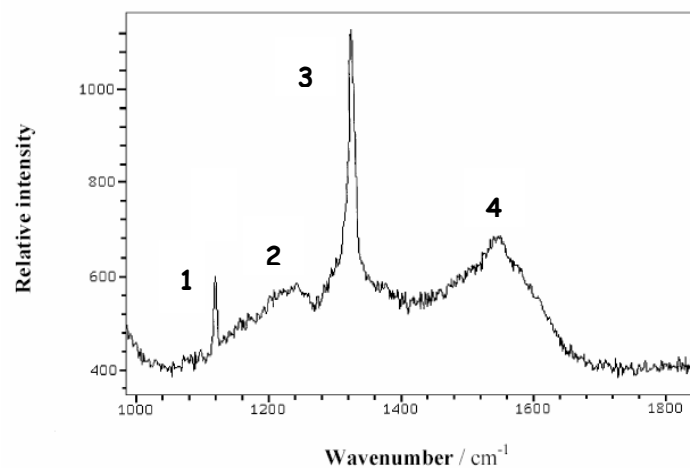


Figura 6.-13 Espectre Raman de la pel·lícula de *BDD* sobre un substrat de Si [86]: (1) Si, (2) B, (3) $C_{diamant}$, (4) C_{grafit} .

6.2.2. Càtode de difusió d'oxigen / *O₂-diffusion cathode*

El càtode de carbó-tefló (*C_{black}-PTFE*) de difusió d'oxigen emprat en els processos electro-Fenton i fotoelectro-Fenton, i en la oxidació anòdica amb electrogeneració de peròxid d'oxigen, ha estat sumministrat per E-TEK.

En aquest punt cal fer un aclariment, ja que la denominació 'càtode de difusió d'oxigen' pot induir a malentesos: E-TEK comercialitza la tela o teixit de carbó-tefló, que és la part que realment actua com a elèctrode. Per extrapolació, el muntatge ideat pel nostre grup de treball, en què s'inquibeix aquesta tela i que és descrit a continuació és denominat també 'càtode de difusió d'oxigen'.

La tela de E-TEK consisteix en dues cares de carbó-tefló. D'aquesta tela es retallen cercles amb un diàmetre aproximat de 2 cm. En la part inferior d'un suport de polipropilè es col·loca un d'aquests cercles. Per tal de millorar i uniformitzar la conductivitat que rep la tela, així com la seva resistència mecànica, la cara interna del suport (sobre la tela) es posa en contacte amb una malla de Ni-Cr de 100 *mesh* amb les mateixes dimensions. Aquesta malla actua de col·lector de corrent i un fil de Ni-Cr fa la funció de contacte elèctric. També es col·loca una junta de silicona per assegurar l'estanqueïtat del càtode. L'oxigen necessari per a dur a terme la reducció bieletrònica entra per un tub en el suport de polipropilè amb un flux de 20 mL min⁻¹ regulat mitjançant un rotàmetre. L'excès d'oxigen és expulsat cap a l'atmosfera per la part superior del suport.

La cara externa de la tela és la part reactiva, i es troba en contacte amb la dissolució a tractar. La tapa inferior del suport és una unió roscada.

En la Figura 6.-14 es presenta un esquema del muntatge del càtode de difusió d'oxigen, i en la Figura 6.-15 es mostra una fotografia del càtode i les seves parts.

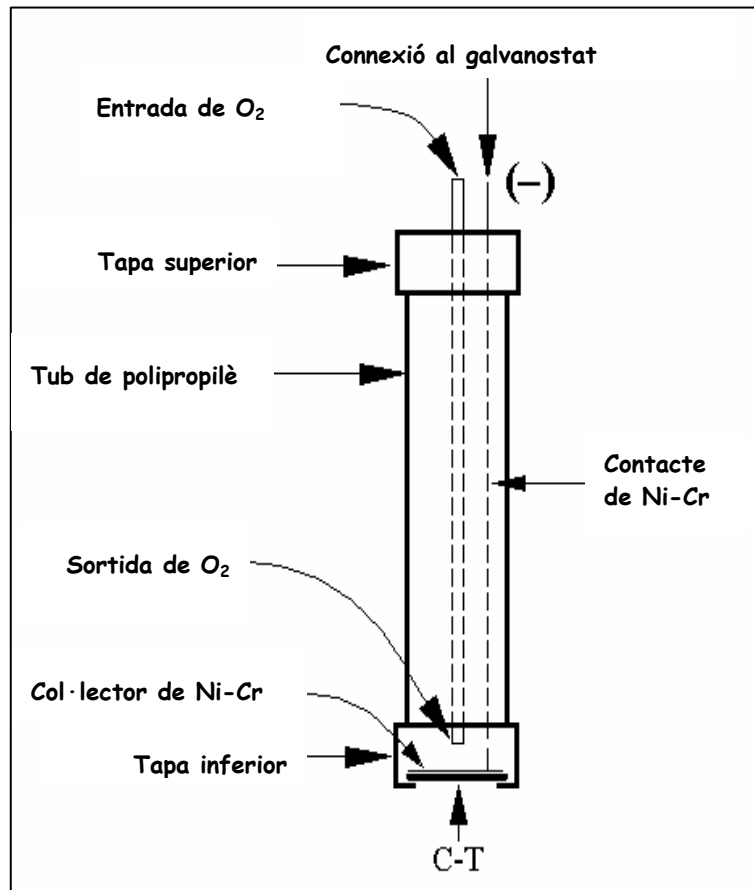


Figura 6.-14 Secció longitudinal del càtode de carbó-tefló (C-T) de difusió d'oxigen [86].

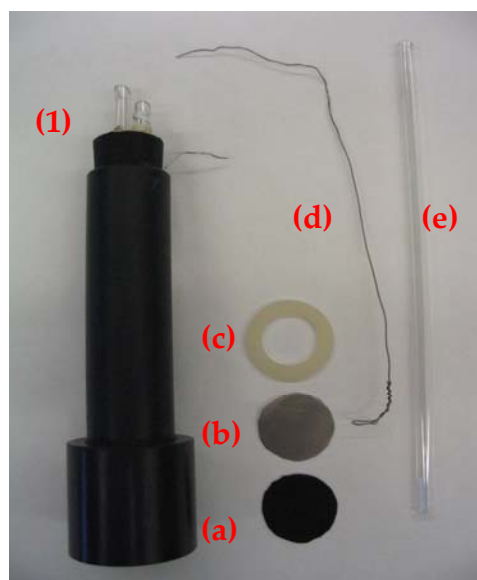


Figura 6.-15 Càtode de carbó-tefló de difusió d'oxigen (1), i parts de què consta: tela de carbó-tefló (a), col·lector de Ni-Cr (b), junta de silicona (c), contacte de Ni-Cr (d) i entrada d'oxigen (e).

En l'apartat 7.2.1. es presenten els resultats d'avaluació de la capacitat d'electrogeneració de peròxid d'hidrogen. Aquest estudi és una etapa preliminar de cara a l'aplicació del càtode de difusió d'oxigen a la descontaminació d'aigües mitjançant els processos electro-Fenton i fotoelectro-Fenton.

6.2.3. Càtode de feltre de carbó / *Carbon-felt cathode*

El càtode de feltre de carbó ha estat sumministrat per Carbone Lorraine, que el comercialitza com a rotllos de varis metres de llargada i espessors de 6 ó 12 mm. En aquest treball s'ha emprat el primer. Presenta un pes de 525 g/m², amb un 99% de carbó.

Es tracta d'un elèctrode tridimensional que posa de relleu la importància de l'àrea específica (àrea real enlloc d'aparent) en l'àmbit de l'electroquímica: a mesura que augmenta l'extensió de l'elèctrode, sobretot a nivell microestructural, el nombre de centres actius disponibles per a dur a terme reaccions electròdiques s'incrementa. Així, el feltre és un teixit de fibres que presenta una superfície activa extraordinària, de manera que en fer-lo servir com a càtode les reaccions de reducció (especialment la de Fe³⁺ a Fe²⁺ en els processos electro-Fenton i fotoelectro-Fenton, com es mostra en l'article 7) prenen una magnitud molt significativa. La porositat superficial i interna que presenta el feltre de carbó es pot veure i intuir fent un simple cop d'ull a la peça amb què es treballa, i això assegura que l'oxigen de l'aire bombollejat en la dissolució es doni en gran extensió, suficient com per a què les reaccions de Fenton tinguin lloc amb facilitat i continuïtat. Els resultats obtinguts en aquesta tesi posen de relleu l'interès d'aquest tipus d'elèctrodes de gran àrea microestructural en el camp del tractament d'efluents contaminats. A més, cal tenir en compte que en moltes ocasions els contaminants es troben en concentracions tan baixes que els processos electroquímics estan controlats per difusió, i per tal de minimitzar aquest inconvenient es pot pensar en aquest tipus de càtodes.

6.3. PROCEDIMENTS ANALÍTICS / ANALYTICAL PROCEDURES

Els tres compostos estudiats han estat:

- Paracetamol ($C_8H_9NO_2$), de Merck.
- Àcid clofíbric ($C_{10}H_{11}ClO_3$), de Sigma-Aldrich.
- Clorofè ($C_{13}H_{11}ClO$), de Sigma-Aldrich.

Tots els altres reactius (Na_2SO_4 anhidre, sals de ferro i coure, intermedis aromàtics i carboxílics, etc.) són com a mínim de qualitat analítica, com es pot veure amb més detall en cadascuna de les publicacions adjuntes.

Les dissolucions aquoses d'aquests compostos amb les quals s'han dut a terme totes les electròlisis s'han renovat cada setmana. Qualsevol altre reactiu inicial emprat s'ha afegit en estat sòlid en el mateix moment de fer l'electròlisi.

S'ha treballat en tot moment amb aigua ultrapura obtinguda amb un sistema *Millipore Milli-Q* amb resistivitat $> 18 M\Omega$ cm a 25 °C. En els experiments recollits en l'article 7 s'ha fet servir un sistema *Millipore Simplicity* amb resistivitat $> 18,2 M\Omega$ cm a 25 °C.

L'oxigen emprat per a alimentar el càtode de difusió d'oxigen és de qualitat industrial, sumministrat per Carburos Metálicos.

A continuació es descriuen les tècniques instrumentals que s'han fet servir, els aparells d'anàlisi emprats, els mètodes analítics seguits en cada cas i alguns càlculs que se'n deriven. En algun cas simplement es donen unes breus indicacions, tot afegint alguna referència bibliogràfica on es troba una discussió més extensa.

➤ Mesura del Carboni Orgànic Total (*TOC*):

Una tasca d'interès preeminent per al seguiment de la mineralització (conversió de la matèria orgànica inicial en CO_2 , H_2O i ions inorgànics) dels fàrmacs estudiats és el seguiment de la desaparició del Carboni Orgànic Total, perquè la interpretació de les corbes obtingudes permet avaluar la capacitat transformadora dels diferents processos d'oxidació aplicats.

La mesura del *TOC* és més adient que la mesura del *COD* o el *BOD* pel que fa a trobar una expressió directa del contingut total de carboni d'una dissolució, ja que en funció de l'estat d'oxidació en què es trobi el carboni pot ser que els mètodes de *COD* i *BOD* no siguin capaços d'analitzar-lo. L'analitzador de *TOC* mesura tot el carboni de la dissolució, i només el carboni.

El seu funcionament es basa en la combustió de les mostres (es necessiten aproximadament 2 mL de mostra per tal de completar tota la seqüència de rentats del sistema de mesura i la posterior quantificació) en presència d'un catalitzador de platí suportat sobre boles d'alúmina que es troba en un forn de quars en forma de tub. La combustió produeix vapor d'aigua, sals i CO_2 . El vapor d'aigua s'elimina fent passar el gas CO_2 humit resultant per un deshumidificador, i posteriorment s'analitza la quantitat de CO_2 mitjançant un detector d'infraroig no dispersiu. El senyal analògic de sortida del detector d'infraroig genera un pic i el processador de dades calcula la seva àrea, que és proporcional a la concentració de carboni. El càlcul de les concentracions de *TOC* es realitza mitjançant rectes de calibració de 4 punts, amb estàndards d'hidrogenftalat de potassi per a anàlisi (Merck), acidificats amb unes gotes de H_2SO_4 per evitar la contaminació amb CO_2 atmosfèric. A partir de la desviació estàndard i el coeficient de variància, l'equip elimina automàticament valors anormals i fa una mesura addicional per corregir aquest error [338].

La temperatura de combustió en el catalitzador és de 680 °C. El gas portador és aire d'elevada puresa amb un flux de 150 mL min⁻¹.

Per als experiments duts a terme a pH < 6, la mesura del TOC de les mostres s'ha realitzat tal i com s'ha descrit.

En canvi, en els experiments duts a terme a pH ≥ 6 s'ha d'introduir una modificació en el mètode d'anàlisi, ja que el CO₂ generat durant les electròlisis (i també el CO₂ atmosfèric) queda retingut en el si de la dissolució en forma de carbonat i hidrogencarbonat, i en cas de mesurar el contingut de carboni tal i com ja s'ha descrit anteriorment es comet un error perquè es considera també com a carboni orgànic la part retinguda de carboni inorgànic. En aquests casos, doncs, hi ha dues alternatives per a obtenir el valor de TOC:

- Es pren el TOC com la diferència entre el Carboni Total (*Total Carbon, TC*) i el Carboni Inorgànic Total (*Total Inorganic Carbon, TIC*). En aquest mètode cal fer dos passos consecutius amb la mateixa mostra a mesurar: en primer lloc es mesura el Carboni Total de la dissolució, seguint el procediment ja descrit per a les mostres a pH < 6; i, seguidament, es mesura el Carboni Inorgànic Total fent que el sistema afegeixi automàticament a les mostres àcid fosfòric al 25% (v/v) i les purgui durant 3-5 minuts amb aire d'elevada puresa (d'aquesta manera, en disminuir el pH i bombollejar aire es provoca la generació de CO₂ a partir de carboni inorgànic en forma de carbonats i hidrogencarbonats, i aquest CO₂ ja en forma de gas es mesura en el detector. Com es pot entendre, en aquest procés la mostra no passa pel forn de combustió). El càlcul de les concentracions de Carboni Inorgànic Total es realitza mitjançant rectes de calibració de 4 punts, amb estàndards de carbonat de sodi/hidrogencarbonat de sodi per a anàlisi (Merck).

- Es considera el *TOC* anomenat *NPOC* (*Non-Purgeable Organic Carbon*): segueix un procediment similar al descrit per al Carboni Inorgànic Total. En aquest cas, la mostra s'acidifica externament (és a dir, l'operari mateix efectua l'operació) amb una gota d'una dissolució prou concentrada d'àcid clohídric o àcid sulfúric, tal que el pH de la mostra a mesurar disminueix fins a un pH àcid. Després d'aquest procés els carbonats i hidrogencarbonats passen a trobar-se com a CO_2 dissolt. A continuació es programa l'aparell en mode *NPOC*, en el qual la mostra es purga amb aire d'elevada puresa, produint-se el despreniment del CO_2 . Ara, a diferència del que s'ha comentat per al Carboni Inorgànic Total, el CO_2 no es fa passar pel detector sinó que s'elimina cap a l'atmosfera, de manera que resta en dissolució tan sols el carboni orgànic. Per tant, la posterior mesura de *NPOC* (anàloga a la descrita per a les mostres a $\text{pH} < 6$) dóna directament el valor de *TOC*. Aquesta segona alternativa per a mostres a $\text{pH} \geq 6$ presenta l'avantatge que la mesura de *NPOC* és directament la mesura de *TOC*, eliminant d'aquesta forma l'error provinent de la realització de dues operacions consecutives.

S'han emprat tres analitzadors de *TOC* diferents, amb un funcionament anàleg:

- (i) Analitzador *Shimadzu TOC*, model 5050 (Figura 6.-16).
- (ii) Analitzador *Shimadzu TOC*, model VCSN (Figura 6.-17).
- (iii) Analitzador *Shimadzu TOC*, model VCSH.



Figura 6.-16 *Shimadzu TOC*,
model 5050.



Figura 6.-17 *Shimadzu TOC*,
model VCSN.

➤ Càlcul de l'Eficiència de Corrent de Mineralització

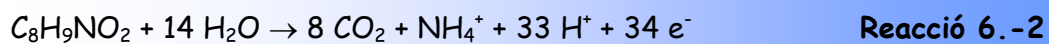
(*Mineralization Current Efficiency, MCE*):

La *MCE* es defineix com la relació entre la quantitat de compost que es mineralitza i la que es podria mineralitzar teòricament. A partir del descens de *TOC* es pot calcular la *MCE* a un temps donat per al procés de mineralització (conversió en CO_2 , H_2O i ions inorgànics) dels fàrmacs estudiats (Equació 6.-1):

$$MCE = [\Delta(TOC)_{\text{exp}} / \Delta(TOC)_{\text{theor}}] \times 100 \quad \text{Equació 6.-1}$$

En aquesta expressió, $\Delta(TOC)_{\text{exp}}$ correspon al descens de *TOC* experimental a un temps donat, i $\Delta(TOC)_{\text{theor}}$ és el descens de *TOC* teòric a aquest mateix instant de temps tot assumint que la càrrega elèctrica aplicada (Càrrega = Intensitat x temps) s'empra completament en el procés de mineralització del fàrmac.

De forma senzilla es pot generalitzar el procés global d'oxidació del paracetamol (Reacció 6.-2), l'àcid clofíbric (Reacció 6.-3) i el clorofè (Reacció 6.-4). Aquestes expressions mostren que la mineralització del paracetamol, l'àcid clofíbric i el clorofè implica 34 e^- , 44 e^- i 60 e^- , respectivament. Dit d'altra manera, es consumeixen 34 F, 44 F i 60 F per cada mol de paracetamol, àcid clofíbric i clorofè mineralitzat, respectivament. Amb aquesta dada i l'Equació 6.-1 es pot calcular la *MCE* i així establir una comparativa entre diferents sistemes experimentals aplicats al tractament de dissolucions contaminades amb aquests compostos.



➤ Determinacions espectrofotomètriques:

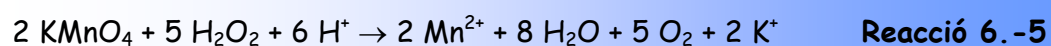
Les mesures d'absorbància s'han realitzat amb un espectrofotòmetre UV-Vis Unicam, model UV4 Prism, dotat de doble feix i amb làmpades de deuteri i tungstè, i utilitzant cubetes de quars amb 1 cm de camí òptic, sempre a 25 °C.

- Determinació del H₂O₂ electrogenerat mitjançant complexació amb Ti(IV):
La determinació del peròxid d'hidrogen electrogenerat a partir de la reducció bieletrònica d'oxigen s'ha dut a terme principalment en els estudis en què s'ha emprat el càtode de difusió d'oxigen (apartat 7.2.1.), encara que també s'han realitzat mesures d'aquest tipus en utilitzar el càtode de feltre de carbó (article 7). D'altra banda, s'ha estudiat també la capacitat de l'ànode de BDD per a generar H₂O₂ a partir de l'oxidació de l'aigua (article 4)

En realitat, per a dur a terme la determinació de H₂O₂ cal seguir dos passos: primerament, la determinació de la concentració real de les dissolucions patró de peròxid d'hidrogen per permanganometria i, tot seguit, l'obtenció de la recta de calibració espectrofotomètrica amb Ti(IV) i la mesura de les mostres.

1. Determinació permanganomètrica de la concentració dels patrons de H₂O₂:

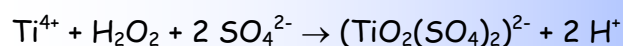
El KMnO₄ no és un patró primari a causa de la seva tendència a passar a MnO₂, i per tant es requereix la seva estandardització amb oxalat de sodi. Aquest últim, un cop assecat a 105-110 °C durant 2 hores i assecat en un dessecador, sí es considera patró primari. L'excès de permanganat indica el final de la valoració. Si tot escalfant la dissolució a 55 °C el color rosa pàl·lid roman inalterable es pot assegurar el final de l'estandardització del KMnO₄. A continuació, amb el KMnO₄ estandarditzat es valora una dilució preparada de la dissolució de peròxid d'hidrogen comercial (Panreac), acidificant amb unes gotes de H₂SO₄ (Reacció 6.-5):



Així, un cop coneguda la concentració del peròxid d'hidrogen comercial es preparen 7 dissolucions de H₂O₂ en el rang 0-100 mM i es determina la seva concentració real per permanganometria.

2. Calibració i mesura espectrofotomètrica amb Ti(IV) [339, 340]:

Coneguda la concentració dels patrons de H_2O_2 , cal crear la recta espectrofotomètrica de calibració a partir de les lectures d'absorbància dels patrons. En presència de H_2O_2 , sulfats i medi àcid, el Ti(IV) forma un peroxocomplex groc-taronja amb absorció màxima a $\lambda = 408 \text{ nm}$ (Reacció 6.-6):

**Reacció 6.-6**

El reactiu incolor i transparent de Ti(IV) es prepara per dissolució en calent de $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ sòlid en medi H_2SO_4 , obtenint una concentració entorn a 20 mM.

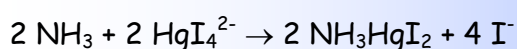
El mètode pateix interferències per part dels hidroxocomplexos de Fe(III), que també són de color groc, però és fàcilment solventable tot afegint unes gotes d'àcid fosfòric. Finalment, la concentració de H_2O_2 que es va acumulant en cada dissolució durant l'electròlisi es determina a partir de la mesura de l'absorbància del complex groc-taronja que forma l'alíquota presa amb el reactiu de Ti(IV). De cara a la mesura de mostres en continu, la determinació espectrofotomètrica és preferible perquè és més ràpida que la permanganomètrica. A més, l'exactitud de les mesures augmenta, ja que els agents reductors presents en el medi d'electròlisi (matèria orgànica, Fe^{2+} , etc.) interferirien en la determinació permanganomètrica.

- Determinació d'ions peroxodisulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$):

En l'oxidació anòdica amb ànode de BDD i càtode d'acer (article 4) es pren la concentració de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ com la diferència entre la concentració d'oxidants totals i la concentració de H_2O_2 . Aquesta darrera s'obté espectrofotomètricament amb el procediment explicat prèviament, i la concentració d'oxidants totals es determina per valoració iodomètrica [341].

- Determinació de NH_4^+ pel mètode Nessler [342]:

La determinació d'amoni es realitza espectrofotomètricament tot emprant l'agent complexant anomenat 'reactiu de Nessler'. Aquest mètode analític es basa en la reacció acolorida entre el reactiu de Nessler (iodomercuriat potàssic, KHgI_4) i l'amoni contingut en la mostra, en medi alcalí (Reacció 6.-7). La coloració és proporcional al contingut d'amoni sempre que la quantitat d'amoni en la mostra sigui menor de 15 ppm, i la mostra presenti nivells baixos de turbidesa, color i duresa.



Reacció 6.-7

La preparació del reactiu de Nessler té lloc tal com segueix: d'una banda es dissolen de 5,0 g de KI en 5,0 mL d'aigua milli-Q, i d'una altra es dissolen 2,2 g de HgCl_2 en 35 mL d'aigua milli-Q. S'avoca la segona dissolució sobre la primera, i s'observa l'aparició d'un precipitat. A continuació s'afegeixen 20 mL de NaOH 5 M (preparada per dissolució de 4,0 g de NaOH en 20 mL d'aigua milli-Q), i llavors s'enrasa a 100 mL amb aigua milli-Q. Es deixa agitant, i a les 24 hores es deixa reposar perquè sedimenti un precipitat de color taronja. Finalment, el líquid groc clar que sobreneda és el reactiu: es decanta i es guarda en un flascó topazi.

L'anàlisi de les mostres es fa mesclant una alíquota que contingui amoni amb el reactiu de Nessler, en una proporció 5:2. Es deixa reaccionar durant 10 minuts i aleshores s'efectua la mesura a $\lambda = 425 \text{ nm}$. La presència de ferro en dissolució interfereix en l'anàlisi d'amoni, amb la qual cosa cal procedir a la seva precipitació amb hidròxid sòdic. La corba patró s'estableix amb clorur d'amoni dessecat.

Es tracta d'un mètode analític problemàtic quan les mostres presenten matrius complexes (presència de H_2O_2 , Fe^{2+} , amines, oxidants, matèria orgànica, etc.).

- Determinació de NH_4^+ pel mètode FIA:

Una alternativa al mètode Nessler és l'anàlisi de l'amoni final pel mètode estàndard de colorimetria EPA 1983, realitzat mitjançant l'anàlisi d'injecció de flux (*Flow Injection Analysis, FIA*) amb un sistema *Alpkem Flow Solution IV*. Aquest és un mètode més senzill i amb millor reproductibilitat, com també ho és la tècnica de cromatografia iònica. Aquesta última, però, presenta problemes quan la presència d'ions sodi i sulfat en la mostra assoleix una concentració elevada.

- Determinació de Fe^{2+} [343]:

Els ions Fe^{2+} formen un complex de color vermell amb la 1,10-fenantrolina (també anomenada *o*-fenantrolina) amb una absorció màxima a $\lambda = 508 \text{ nm}$.

Cal preparar els patrons amb una sal doble de ferro i amoni (que s'oxida menys que el sulfat de Fe(II)), i en presència d'àcid ascòrbic (que actua com a espècie reductora, tot estabilitzant el ferro en la seva forma de Fe(II)).

- Determinació de Fe^{3+} [344]:

Els ions Fe^{3+} formen un complex de color sanguinós amb l'ió SCN^- amb una absorció màxima a $\lambda = 466 \text{ nm}$.

- CG-MS (Cromatografia de Gasos acoblada a Espectrometria de Masses):

Aquesta és una tècnica idònea per a identificar intermedis de reacció desconeguts, generats en el decurs de la mineralització dels compostos inicials.

S'ha fet servir un cromatògraf de gasos *HP5890 Series II* acoblat a un espectròmetre de masses *HP5989A*, equip a càrrec dels Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona. S'han aplicat els modes d'ionització química (*Chemical Ionization, CI*) i d'impacte electrònic (*Electronic Impact, EI*) a 70 eV.

S'han fet servir dos tipus de columnes de gasos:

(i) HP-5: 0,25 μm , 30 m x 0,25 mm

Rampa de temperatura: 35 $^{\circ}\text{C}$ (2 min), 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fins 320 $^{\circ}\text{C}$, espera de 5 min.

$T_{\text{entrada}} = 250$ $^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{línia}} = 250$ $^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{detector}} = 290$ $^{\circ}\text{C}$.

(ii) HP-INNOWax: 0,25 μm , 30 m x 0,25 mm

Rampa de temperatura: 35 $^{\circ}\text{C}$ (2 min), 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ fins 250 $^{\circ}\text{C}$, espera de 15 min.

$T_{\text{entrada}} = 250$ $^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{línia}} = 250$ $^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{detector}} = 250$ $^{\circ}\text{C}$.

El fonament de l'anàlisi per aquesta tècnica es pot desglossar en tres etapes:

1. Electròlisi del compost farmacèutic durant un temps determinat, en funció del tipus d'intermedis de reacció que es pretèn identificar (aromàtics a temps d'electròlisi curts i carboxílics a temps llargs).
2. Aplicació d'un tractament d'aïllament dels intermedis orgànics respecte al medi aquós en què es troben. S'han dut a terme tres tipus de procediments:
 - ✓ Extracció líquid-líquid amb diclorometà, assecat amb Na_2SO_4 anhidre, filtració i posterior eliminació del dissolvent orgànic mitjançant rotavaporació.
 - ✓ Liofilització (eliminació de l'aigua a baixa pressió) i posterior dissolució en etanol per aconseguir retindre carboxílics esterificats.
 - ✓ Derivatització amb un agent sililant com BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil)-trifluoroacetamida), procés que augmenta el pes molecular dels intermedis, disminueix la seva polaritat i els estabilitza tèrmicament.
3. Injecció directa o dissolta de la mostra preparada en l'equip.

L'aparició de l'espectrometria de masses a principis del segle XX i, sobretot, la seva aplicació, ja a mitjans de segle, com a mètode de detecció acoblat a la cromatografia de gasos (*Gas Chromatography – Mass Spectrometry, GC-MS*), va

suposar un gran pas endavant en molts camps de l'anàlisi, ja que introduïa una major sensibilitat en la separació i quantificació de compostos orgànics, així com la possibilitat de dur a terme la seva identificació estructural.

És l'eina més freqüent per a la detecció de productes de reacció, ja que ofereix importants avantatges:

- (i) Alta sensibilitat i eficiència de separació, que evita el solapament de compostos.
- (ii) Elevat potencial d'identificació, gràcies a l'abundant informació estructural que proporcionen els espectres de masses.
- (iii) Possibilitat d'utilitzar biblioteques comercials d'espectres que faciliten la identificació de compostos desconeguts.

El mode més habitual de treball és per *EI*. En la ionització per *EI* es bombardegen les molècules dels analits (M) amb electrons d'energia elevada. Inicialment es produeix la formació d'un ió molecular (M^+) per pèrdua d'un electró però, a la vegada, M^+ pot ser més o menys fragmentat en funció de l'energia residual i la capacitat de la molècula per estabilitzar els diferents fragments. Així, un analit en unes mateixes condicions d'ionització donarà lloc a un patró de fragmentació característic (espectre de masses). El mètode *EI* proporciona una informació estructural abundant i l'avantatge de poder realitzar identifikacions mitjançant la comparació amb llibreries d'espectres comercials o amb espectres publicats. Un inconvenient d'aquest mètode és que en ocasions no aporta informació sobre el pes molecular, cosa que complica la identificació dels compostos. En aquests casos, l'ús combinat del mode *CI* pot ajudar, ja que la menor fragmentació d'aquesta tècnica d'ionització tova permet identificar l'ió molecular protonat o bé desprotonat, confirmant així el pes molecular. L'ionització química utilitza gasos reactius, tals com el metà, butà o diòxid de carboni, les molècules dels

quals són les primeres en rebre l'impacte dels electrons d'elevada energia i ser ionitzades. En un segon pas aquestes molècules de gas reactiu col·lisionen amb els analits i els transmeten el seu excés d'energia per mitjà de processos químics que poden conduir a la formació tant d'ions positius com negatius. Un cop formats, aquests ions poden o no patir fragmentació, però en general apareixen inalterats, ja que l'energia associada als processos d'ionització química es troba a nivells molt per sota a la implicada en els mecanismes d'impacte electrònic.

Quant a l'analitzador, és la part de l'espectròmetre de masses on es produeix la separació dels ions en funció de la seva relació m/z . Els més habituals són: quadrupol, sectors magnètics, trampa iònica i analitzador de temps de vol (*Time Of Flight, TOF*).

Una identificació inequívoca, però, requereix la disposició dels patrons analítics corresponents.

Algunes limitacions de la tècnica són la seva reduïda capacitat per a l'anàlisi de compostos molt polars, d'escasa volatilitat o tèrmicament inestables, en especial quan no es desposa dels patrons. Amb la finalitat de solventar alguns d'aquests inconvenients es recorre de vegades a operacions de derivatització de les mostres, generalment amb diazometà o BSTFA, prèvies a l'anàlisi cromatogràfica. Són habitualment tècniques complicades i pesades, i poden ocasionar la degradació d'algun compost a conseqüència de les severes condicions de tractament (escalfament, pH àcid, etc.), o bé dificultar la seva recuperació. A més, la presència de compostos addicionals en les mostres tractades dificulta la posterior interpretació dels resultats. La derivatització disminueix la polaritat de les substàncies que contenen grups N-H, O-H i S-H, i dona lloc a derivats estables de compostos termolàbils.

L'alquilació, l'acilació i la sililació són els tres processos principals de derivatització. La sililació és el mètode emprat en algun cas en aquesta memòria. Consisteix en la substitució d'hidrogens actius de grups -OH, -NH i SH per un grup silil. El mecanisme consisteix en un atac nucleofílic SN_2 des de l'hidrogen cap a l'àtom de Si de l'agent derivatitzant. El reactiu més habitual és BSTFA, sol o juntament amb TMCS (trimetilclorosilà), HMDS (hexametildisilazà) o BSA (N,O-bis(trimetilsilil)acetamida). Els agents sililants acostumen a ser sensibles a la humitat.

➤ *HPLC* (High Performance Liquid Chromatography):

La Cromatografia Líquida d'Alta Resolució és més coneguda amb el nom *HPLC*. Mitjançant aquesta tècnica s'ha dut a terme el seguiment de l'evolució dels intermedis aromàtics i carboxílics generats durant les degradacions electroquímiques.

Les raons de la popularitat d'aquesta tècnica són la seva alta sensibilitat, la fàcil adaptació a les determinacions quantitatives exactes, la idoneïtat per a separar espècies no volàtils o termolàbils, i la gran aplicabilitat a substàncies d'interès primordial.

L'aparell consta bàsicament d'un injector per introduir la mostra líquida (normalment, 20 μ L), d'una bomba que impulsa la fase mòbil a alta pressió, i d'una columna que conté partícules de fase estacionària amb un diàmetre entre 3-10 μ m que retenen durant més o menys temps els diferents compostos presents en la mostra. A menor mida de partícula, més eficient és la columna però major és la resistència que oposa al flux d'eluent o fase mòbil. Es pot emprar un mètode isocràtic (composició i cabal de la fase mòbil constants durant tot el procés de separació) o en gradient (composició i cabal de la fase mòbil variables). El temps de retenció de cada compost (t_R) a l'interior de la columna depèn de la naturalesa

de la fase mòbil, del tipus de columna i de la pròpia substància, així com de la temperatura a què es posa la columna. Un cop les substàncies surten separades de la columna, es poden detectar a través d'una propietat física: absorbància, conductivitat tèrmica o d'altres propietats proporcionals a la concentració.

La situació més habitual és treballar en condicions isotèrmiques i isocràtiques, i amb detecció de l'absorbància dels compostos eluits. En aquesta situació, el temps de retenció de cada component depèn bàsicament de la interacció eluent-compost i compost-columna. Habitualment, la quantificació dels diferents compostos identificats mitjançant aquesta tècnica s'ha realitzat a la longitud d'ona màxima de l'espectre d'absorció UV de cadascun. Alternativament, els compostos aromàtics s'han visualitzat a 254 nm o 280 nm, i els àcids carboxílics a 210 nm.

S'han aplicat dues variants de la tècnica *HPLC* per tal d'identificar i quantificar els diferents compostos: cromatografia en fase inversa per tal de seguir l'evolució dels compostos aromàtics, i cromatografia d'exclusió iònica per tal de seguir l'evolució dels àcids carboxílics generats en el decurs de les degradacions.

- Cromatografia en fase inversa:

L'equip utilitzat al llarg d'aquest treball ha estat un cromatògraf de líquids *Waters 600 HPLC*, acoblat a un detector de fotodíodes (*PhotoDiode Array, PDA Waters 996* i controlat pel programa *Millenium-32* (Figura 6.-18).

En l'article 7 s'ha fet servir un cromatògraf de líquids *Merck Lachrom*, dotat d'una bomba L-7100, acoblat a un detector *PDA L-7455* i controlat pel programa *EZ Chrom Elite 3.1*.

En la cromatografia en fase inversa la fase estacionària és més apolar que la fase mòbil, de manera que els soluts més polars s'elueixen primerament.



Figura 6.-18 Cromatògraf de líquids *Waters 600 HPLC*.

Amb aquesta tècnica s'ha dut a terme: l'estudi de la cinètica de degradació dels fàrmacs estudiats, el càlcul de les constants de reacció i el seguiment de l'evolució dels intermedis aromàtics de degradació. En l'article 7, a més del càlcul de les constants de reacció aparents que també s'ha realitzat en els altres treballs, s'ha fet el càlcul de la constant absoluta de la reacció entre el clorofè i els radicals hidroxil mitjançant l'electròlisi competitiva entre el clorofè i l'àcid benzoïc.

- Cromatografia d'exclusió iònica:

En general s'ha fet servir el mateix cromatògraf de líquids *Waters 600 HPLC* indicat abans, encara que en l'article 7 s'ha emprat un cromatògraf de líquids *Merck Lachrom*, dotat d'una bomba L-2130, acoblat a un detector UV L-2400 i controlat pel programa *EZ Chrom Elite 3.1*.

Els àcids carboxílics són difícils d'avaluar amb altres tècniques cromatogràfiques, ja que són compostos molt polars i de baix pes molecular, amb poca possibilitat de fragmentació iònica. Per tant, la cromatografia d'exclusió iònica és una bona

elecció, ja que els temps de retenció dels àcids carboxílics són força inequívocs. Els grups terminals de tipus amina que presenten els compostos amb què es farceixen les columnes de separació d'àcids carboxílics són els responsables dels diferents temps de retenció obtinguts.

➤ Cromatografia iònica:

Els equips utilitzats per al seguiment dels ions NO_3^- provinents del paracetamol (articles 1-3) han estat un cromatògraf de líquids *Kontron 600 HPLC*, acoblat a un detector de espectrofotomètric, i un cromatògraf de líquids *Shimadzu LC-10AT(VP)* acoblat a un cromatògraf iònic *Metrohm 690* i controlat per una interfície *HP35900E*. Per al seguiment dels ions Cl^- provinents de l'àcid clofíbric (articles 4-6) s'ha fet servir un cromatògraf *HPLC Shimadzu 10 Avp* acoblat a un detector de conductivitat *Shimadzu CDD 10 Avp* (Figura 6.-19). Finalment, els ions Cl^- generats durant la mineralització del clorofè (article 7) s'han mesurat amb un cromatògraf *Dionex ICS-1000 Basic Ion Chromatograph System* acoblat a un detector de conductivitat a 35°C , amb un supressor *SRS-ULTRAI* i controlat pel programa *Chromeleon SE*.



Figura 6.-19 Cromatògraf *HPLC Shimadzu 10 Avp* acoblat a un detector de conductivitat *Shimadzu CDD 10 Avp* per a la mesura d'ions Cl^- per cromatografia iònica.

Aquest és un mètode modern i eficaç de separació i determinació d'ions, que es basa en l'ús de columnes cromatogràfiques que contenen resines d'intercanvi iònic, i en la mesura de la conductivitat. L'afinitat dels ions presents en la mostra vers els setis de bescanvi depèn principalment del radi i la càrrega, factors que determinen la selectivitat de la columna. Com en el cas de la cromatografia *HPLC*, els ions venen identificats pel seu temps de retenció.

Aquesta tècnica es va començar a desenvolupar a principis dels anys setanta, però la seva aplicació es va endarrerir a causa de la manca d'un mètode sensible per a la detecció d'elements com els cations alcalins i alcalinoterris, i anions com els halurs i nitrats. Això es va resoldre l'any 1975 en desenvolupar-se la tècnica de supressió de l'eluent, la qual cosa fa possible la detecció conductimètrica dels ions eluïts.

Els punts actius més comuns en les resines d'intercanvi catiònic són els grups àcid sulfònic (àcid fort) i àcid carboxílic (àcid feble). Els intercanviadors aniònics més habituals són les amines quaternàries (base forta) i les primàries (base feble).

Els detectors de conductivitat són simples i barats de fabricar i mantenir, fàcils de miniaturitzar i estables en el temps. L'única limitació, que és la que va fer endarrerir l'aplicació de la cromatografia iònica, prové de l'elevada concentració d'electròlit requerida per a eluir la majoria dels analits en un temps raonable. En conseqüència, la conductivitat de la fase mòbil tendeix a emascarar la dels analits, cosa que redueix la sensibilitat del detector. Amb una columna supressora col·locada a continuació de la columna iònica s'elimina el problema. La columna supressora està farcida d'una resina que converteix els ions del dissolvent en espècies moleculars poc ionitzades, sense alterar els ions de l'analit. Cal, però, regenerar contínuament aquestes columnes supressores. Existeixen columnes supressores que operen en continu: l'eluent i la dissolució supressora

flueixen en sentits oposats a ambdós costats d'unes membranes permeables d'intercanvi iònic, convertint l'eluent en una forma no iònica.

Abans de l'anàlisi de les mostres s'injecta en el cromatògraf l'aigua milli-Q amb la qual es realitzen els experiments per a avaluar l'efecte de fons del dissolvent. Per mitjà dels valors d'àrea de pic i la recta de calibració de l'ió corresponent, es calculen els valors de la concentració dels ions.

De forma resumida, les Taules 6.-2 i 6.-3 recullen les columnes i fases mòbils emprades en les tècniques de cromatografia *HPLC* i cromatografia iònica.

En la Taula 6.-4 s'indiquen les condicions experimentals per a l'aplicació d'aquestes tècniques a l'anàlisi de les dissolucions electrolitzades dels tres fàrmacs estudiats.

Taula 6.-2 Columnes emprades en els mètodes cromatogràfics.

Fase inversa (identificació i quantificació de compostos aromàtics)

Columna 1: Spherisorb ODS2 5 μm , 150 x 4,6 mm, T ambient

Columna 2: Purospher RP-18 5 μm , 250 x 4,6 mm, 40 °C

Exclusió iònica (identificació i quantificació d'àcids carboxílics)

Columna 3: Aminex HPX 87H (Bio-rad), 300 x 7,8 mm, 35 °C

Columna 4: Supelcogel H 9 μm (Supelco), 250 x 4,6 mm, 40 °C

Cromatografia iònica (identificació i quantificació d'ions inorgànics)

Columna 5 (NO_3^-): Hamilton PRP-X 100 10 μm , 150 x 4,1 mm, T ambient

Columna 6 (NO_3^-): Waters IC-Pak, 35 °C

Columna 7 (Cl^-): Shim-Pack IC-A1S, 100 x 4,6 mm, 40 °C

Columna 8 (Cl^-): IonPac AS4A-SC, 250 x 4,0 mm, 35 °C (unida a un protector de columna IonPac AG4A-SC *column guard*, 50 x 4,0 mm)

Taula 6.-3 Fases mòbils emprades en els mètodes cromatogràfics.

Fase inversa (identificació i quantificació de compostos aromàtics)
Fase A: CH ₃ CN / H ₂ O 70:30 (v/v), 1,2 mL min ⁻¹
Fase B: HCOOH 0,1 M + NaOH (pH 3,0) / CH ₃ CN 95:5 (v/v), 1,2 mL min ⁻¹
Fase C: MeOH / Tampó fosfat 0,01 M (pH 2,5) / Pentanol 50:47:3 (v/v/v), 1 mL min ⁻¹
Fase D: CH ₃ CN / H ₂ O 50:50 (v/v), 0,8 mL min ⁻¹
Exclusió iònica (identificació i quantificació d'àcids carboxílics)
Fase E: H ₂ SO ₄ 4 mM, 0,6 mL min ⁻¹
Fase F: H ₂ SO ₄ 4 mM, 0,2 mL min ⁻¹
Cromatografia iònica (identificació i quantificació d'ions inorgànics)
Fase G (NO ₃ ⁻): Tampó ftalat 2 mM (pH 5,0) / Acetona 90:10 (v/v), 2 mL min ⁻¹
Fase H (NO ₃ ⁻): Tampó borat / gluconat pH 8,5, 2 mL min ⁻¹
Fase I (Cl ⁻): Àcid ftàlic 2,5 mM / tris(hidroximetil)aminometà 2,4 mM pH 4,0, 1,5 mL min ⁻¹
Fase J (Cl ⁻): Na ₂ CO ₃ 1,8 mM / NaHCO ₃ 1,7 mM, 1 mL min ⁻¹

Taula 6.-4 Condicions experimentals dels mètodes cromatogràfics emprats per al paracetamol, l'àcid clofíbric i el clorofè (Dades basades en la Taula 6.-2 i la Taula 6.-3).

COMPOST	AROMÀTICS	CARBOXÍLICS	IONS
Paracetamol	1-A, 1-B	3-E	5-G, 6-H
Àcid clofíbric	1-C	3-E	7-I
Clorofè	2-D	4-F	8-J

6.4. METODOLOGIA / DESCRIPTION OF THE METHODOLOGY

El treball reflectit en el tractament del paracetamol (apartat 7), àcid clofíbric (apartat 8) i clorofè (apartat 9), segueix un esquema bàsic que es pot simplificar com segueix (algunes d'aquestes tasques poden tenir lloc simultàniament):

1. Experiments de variació de les condicions experimentals per tal de trobar les condicions òptimes de treball a escala de laboratori (intensitat, pH, T , concentració de catalitzadors). Aquesta feina s'ha dut a terme a través de l'anàlisi del descens de TOC , que reflecteix amb claretat la capacitat de mineralització de cada sistema aplicat, i el posterior càlcul de la MCE per a tenir idea de l'eficiència de mineralització de diferents processos.
2. Experiments d'associació de pics observats en $HPLC$ amb patrons disponibles d'intermedis de degradació plausibles per a cada fàrmac estudiat.
3. Experiments de determinació d'intermedis no identificats o no detectats en $HPLC$, mitjançant $GC-MS$.
4. Experiments de seguiment de l'eliminació del compost estudiat, per tal de determinar la seva cinètica de degradació (càlcul de la constant aparent / constant absoluta de la reacció entre el fàrmac i els radicals hidroxil generats). Alhora es segueix l'evolució dels intermedis aromàtics acumulats: detecció i quantificació per $HPLC$ en fase inversa.
5. Experiments de seguiment de l'evolució dels intermedis carboxílics i dels ions inorgànics acumulats: detecció i quantificació per $HPLC$ de bescanvi iònic, i per cromatografia iònica (o bé mètode Nessler o FIA per als NO_3^-).
6. Proposició d'un possible esquema per a la degradació electroquímica de cada fàrmac en les condicions estudiades en cada cas.

En els experiments realitzats, sobretot en els que s'utilitzen per a l'anàlisi cinètica de les degradacions, és molt important que la disminució de volum de les dissolucions tractades no sigui significativa. En cas contrari, els resultats no són representatius del que succeeix realment a nivell mecanístic. Per tant, per a assegurar la veracitat dels diferents punts amb què s'estableixen les corbes de descens dels fàrmacs de vegades s'ha hagut de recórrer a experiments independents.