

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

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

Marcel Skoumal i Canals

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

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

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

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

Doctoral Dissertation

Marcel Skoumal i Canals

Universitat de Barcelona

Departament de Química Física



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Laboratori d'Electroquímica de
Materials i del Medi Ambient



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Programa de doctorat Electroquímica. Ciència i Tecnologia.

Química Física, bienni 2003-2005.

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

Tesi que presenta **Marcel Skoumal i Canals**

per optar al títol de Doctor per la Universitat de Barcelona.

Directors de tesi:

Dr. Pere-Lluís Cabot i Julià
Catedràtic de Química Física
Universitat de Barcelona

Dra. Rosa Ma Rodríguez González
Professora Titular de Química Física
Universitat de Barcelona

Barcelona, 2 de febrer de dos mil nou.



UNIVERSITAT DE BARCELONA



PERE-LLUÍS CABOT i JULIÀ, Catedràtic del Departament de Química Física de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona i ROSA M. RODRÍGUEZ GONZÁLEZ, Professora Titular de Química Física de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona,

CERTIFIQUEN:

Que el present treball de recerca, que porta per títol *“Mètodes d’oxidació avançada aplicats a la mineralització del paracetamol, cloroxilenol, ibuprofè i diclofenac en medi aquós”*, constitueix la memòria presentada per **Marcel Skoumal i Canals** per optar al grau de Doctor en Química, i ha estat realitzat sota la nostra direcció en el marc del programa de doctorat “Electroquímica. Ciència i Tecnologia” (bienni 2003-2005), al Laboratori d’Electroquímica dels Materials i del Medi Ambient del Departament de Química Física de la Universitat de Barcelona.

I per tal de deixar-ne constància, signem el present certificat, a 2 de febrer de dos mil nou.

A man's errors are his portals of discovery.

(JAMES JOYCE)

V čem spočívá tvůrčí proces ve vědě?

Snad ve schopnosti poznat, co je důležité a co podružné.

On rau el procés creatiu a la ciència?

Possiblement en la capacitat de reconèixer què és important i què és secundari.

(JAROSLAV HEYROVSKÝ)

Von der Stirne heiß

Rinnen muß der Schweiß,

Soll das Werk den Meister loben!

Doch der Segen kommt von oben.

(FRIEDRICH SCHILLER)

Každé skutečné dobrodružství vzniká nárazem fantazie na skutečnost.

(KAREL ČAPEK)

AGRAÏMENTS

Tot i que no ha posat els peus al laboratori i no m'escolta gaire si li explico que he trobat un intermedi amb un grup hidroxil en posició *orto*, gran part del què he fet aquí ha estat gràcies a la meva mare i a la seva dedicació...i paciència.

Els professors que sí que eren per allí els he de mencionar. Amb el Francesc sempre he tingut converses altament productives i agradables que m'han ajudat molt a pensar. La presència de la Conchita al lab sempre anima, fins i tot discutint de temes polítics en els que no acabem d'estar d'acord al 100%. La Rosa i el Josep Antoni també m'han fet sentir molt bon ambient al grup de recerca...i no puc no mencionar la infinita paciència de la Rosa per desxifrar la meva complexa manera d'escriure la tesi doctoral... senzillament impagable.

I ara els grans caps. Déu n'hi do la feina que li he donat al Pere per revisar-me la tesi, després del què ha llegit em temo que pensa que no sé com va l'ordre de les paraules en català, hehe. I per feina, la que ha fet el gran patró Brillas, incansable treballador. Sempre han estat d'ell les indicacions per seguir el camí cap a a la destrucció les molècules que he estudiat.

Si hagués estat sol al lab m'hauria avorrit, però no ha estat així. Si el Salva, サルバ, no hagués passat per allà, amb qui hauria pogut parlar de paraules alemanyes i del *Blue Bull*, de *láská v autobusu* i tantes coses que t'alegren l'humor i fan que els descensos de TOC es facin més amens? Allà també sempre hi ha hagut el productivíssim Netxo-Industries, ai, aquelles converses de vespre, discussions sobre intermedis, piongots bruts i altres coses importantíssimes, hehehe. I no em puc pas deixar Meseta-girl, vull pensar que no ha estat culpa meva que hagi perdut part del seu accent *ejke*...

I Àizaku-san! L'altre deixeble cabotjà! Gran amic i company de menjades (dinades, vull dir), capaç d'elaborar teories complicadíssimes per explicar comportaments senzills, m'agrada aquesta filosofia! Un no s'avorreix mai amb algú així!

I també Lucy-Liu, degradadora d'ibuprofè i bona amiga que ens fa anar per on vol, hehehe. "Anirem on tu decideixis" ;).

Altres membres del lab han estat Ellie-girl, experta en ofertes low-cost, Annie-Hall, la no reconeguda cosina de Cardona del gran patró, News, una gran ajudant en temes d'ozonització, Toni-boy, qui va ser un dels testimonis de les "tres barres" i darrerament Sergi-boy, per a molts una gran promesa de la química i per a d'altres a més un Déu dels Frikis que

em va convertir en fan de Light Yagami. I els últims fitxatges: Èimat, l'eficiència personificada i futura eminència de les piles de combustible i Icerain o Pluja de Gel, el nou degradador provinent de Mèxic.

I la Lídia i el Ramon! Oficialment gestors de material i recursos, però extraoficialment...quines converses que hem tingut pels passadissos, tot mirant termòstats o menjant tallarines amb carn de la Wai-Lin. No hagués estat igual sense ells.

Ich will ich mich beim Professor Worch bedanken, für meinen angenehmen Aufenthalt bei seiner Gruppe. Doktor Dittmar, mit dem man immer über irgendwas Interessantes sprechen kann, Doktor Schmalz, der nicht nur ein ganz netter und intelligenter ist, sonder er hat mir sogar viel geholfen, Doktor Börnick, großer HPLC-Führer für mich und Kristin, eine ganz nette Kollegin. Sie alle werde ich nicht vergessen.

Und ausserhalb des Labors habe ich auch Rosemarie und Lothar Gründer kennen gelernt. Mit ihnen habe ich so gute Momente bei meinem Aufenthalt gehabt! Auch ihnen möchte ich diese Arbeit widmen.

List of abbreviations / *Llista d'abreviatures*

AINE:	antiinflamatori no esteroïdal
AOPs:	advanced oxidation processes
BDD:	boron doped diamond
BDD-AO:	boron doped diamond – anodic oxidation
BDD-EF:	boron doped diamond – electro-Fenton
BDD-PEF:	boron doped diamond – photoelectro-Fenton
BDD-SPEF:	boron doped diamond – solar photoelectro-Fenton
COD:	chemical oxygen demand
DAD:	diode array detector
DOC:	dissolved organic carbon
EAOPs:	electrochemical advanced oxidation processes
EDAR:	estació depuradora d'aigües residuals
EDC:	endocrine disrupting chemicals
GC-MS:	gas chromatography – mass spectrometry
HPLC:	high performance liquid chromatography
ICM:	iodinated contrast media
MBR:	membrane bioreactors
NbMBDD:	niobium-based mesh BDD
NPOC:	non-purgeable organic carbon
OTC:	over-the-counter
PPCPs:	pharmaceuticals and personal care products
Pt-AO:	platinum – anodic oxidation
Pt-EF:	platinum – electro-Fenton
Pt-PEF:	platinum – photoelectro-Fenton
Pt-SPEF:	platinum – solar photoelectro-Fenton

SPE: solid polymer electrolyte
SRT: sludge retention time
THM: trihalomethanes
TOC: total organic carbon
UVA: ultraviolet A

INDEX / ÍNDEX

Agraïments / <i>Acknowledgements</i>	ix
List of abbreviations / <i>Llista d'abreviatures</i>	xi
1 Introduction / <i>Introducció</i>	1
2 Literature review / <i>Revisió bibliogràfica</i>	9
2.1 Pharmaceuticals in wastewaters and in the environment. Occurrence, fate and problems / <i>Fàrmacs a les aigües residuals i al medi ambient. Aparició, mobilitat i problemàtica</i>	11
2.2 Removal of PPCPs from water / <i>Eliminació dels PPCPs de les aigües</i>	19
2.3 Advanced Oxidation Processes / <i>Mètodes d'oxidació avançada</i>	23
3 Aims of this work / <i>Objectius</i>	27
4 Studied PPCPs / <i>PPCPs estudiats</i>	31
5 Experimental part / <i>Part experimental</i>	47
5.1 Reagents / <i>Reactius</i>	49
5.2 Ozonation / <i>Ozonització</i>	51
5.3 Advanced Electrochemical Oxidation Processes / <i>Mètodes Electroquímics d'Oxidació Avançada</i>	53
5.4 Analytical procedure / <i>Procediment analític</i>	59
5.4.1 Total Organic Carbon analysis / <i>Anàlisi del Carboni Orgànic Total</i>	59
5.4.2 Identification of Degradation Intermediates by GC-MS / <i>Identificació d'Intermedis de degradació per GC-MS</i>	61
5.4.3 Analysis and monitoring of intermediates / <i>Anàlisi i seguiment d'intermedis</i>	65
6 Results and discussion / <i>Resultats i discussió</i>	69
6.1 Paracetamol mineralization studies by means of ozonation / <i>Estudi de la mineralització del paracetamol mitjançant ozonització</i>	71
6.1.1 Effect of experimental parameters on paracetamol mineralization / <i>Efecte de paràmetres experimentals en la mineralització del paracetamol</i>	71
6.1.2 Study of paracetamol and its degradation intermediates time-course / <i>Estudi de l'evolució del paracetamol i dels seus intermedis de degradació</i>	97

6.1.3 Proposal of a degradation pathway for paracetamol mineralization by ozone / <i>Proposta d'una ruta de degradació per a la mineralització del paracetamol amb ozó</i>	109
6.2 Study of chloroxylenol mineralization by means of electrochemical advanced oxidation processes / <i>Estudi de la mineralització del cloroxilenol mitjançant mètodes electroquímics</i> <i>d'oxidació avançada</i>	111
6.2.1 Effect of experimental parameters on chloroxylenol mineralization / <i>Efecte de</i> <i>paràmetres experimentals en la mineralització del cloroxilenol</i>	111
6.2.2 Study of chloroxylenol and its degradation intermediates time-course / <i>Estudi de</i> <i>l'evolució del cloroxilenol i dels seus intermedis de degradació</i>	123
6.2.3 Proposal of a degradation mechanism for chloroxylenol mineralization by EAOPs / <i>Proposta d'una ruta de degradació per a la degradació del cloroxilenol mitjançant</i> <i>EAOPs</i>	137
6.3 Study of ibuprofen mineralization by means of electrochemical advanced oxidation processes / <i>Estudi de la mineralització de l'ibuprofè mitjançant mètodes electroquímics</i> <i>d'oxidació avançada</i>	139
6.3.1 Effect of experimental parameters on ibuprofen mineralization / <i>Efecte de</i> <i>paràmetres experimentals en la mineralització de l'ibuprofè</i>	139
6.3.2 Study of ibuprofen and its degradation intermediates time-course / <i>Estudi de</i> <i>l'evolució de l'ibuprofè i dels seus intermedis de degradació</i>	149
6.3.3 Proposal of a degradation pathway for ibuprofen mineralization by AEOPs / <i>Proposta d'una ruta de degradació per a la mineralització de l'ibuprofè mitjançant</i> <i>AEOPs</i>	157
6.4 Study of diclofenac mineralization by advanced electrochemical oxidation processes / <i>Estudi de la mineralització del diclofenac mitjançant mètodes electroquímics d'oxidació</i> <i>avançada</i>	159
6.4.1 Effect of experimental parameters on diclofenac mineralization / <i>Efecte de</i> <i>paràmetres experimentals en la mineralització del diclofenac</i>	159
6.4.2 Study of diclofenac and its degradation intermediates time-course / <i>Estudi de</i> <i>l'evolució del diclofenac i dels seus intermedis</i>	169
6.4.3 Proposal of a degradation pathway for diclofenac mineralization by AEOPs / <i>Proposta d'una ruta de degradació per a la mineralització del diclofenac mitjançant</i> <i>AEOPs</i>	181
7 Conclusions	183
8 Resum i conclusions	189
9 Papers from this thesis / Articles derivats d'aquesta tesi	205

10	References / Referències	245
----	---------------------------------------	-----

