

**Degradarea electrochimică avansată a compușilor farmaceutici de tipul
antiinflamatoarelor nesteroidiene – poluanți emergenți din apă,
utilizând anozii cu dimensiuni stabile**

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la

Universitatea Politehnică Timișoara

în domeniul de doctorat Inginerie Chimică

autor ing. Monica Mariana Paraschiva Ihoș

conducător științific Prof.univ.dr.ing. Rodica Pode

luna 06 anul 2017

Capitolul 1. Metode electrochimice aplicate la îndepărtarea și degradarea poluanților organici din apele uzate. Mecanism de oxidare pe ADS a substanțelor organice

Prima parte a acestui capitol prezintă aplicarea metodelor electrochimice la îndepărtarea/degradarea poluanților organici din apele uzate.

Sunt prezentate procese electrochimice studiate pentru epurarea apelor uzate cu conținut de poluanți organici, cum ar fi electrocoagularea, electro-Fenton sau oxidarea electrochimică. Pentru fiecare proces sunt prezentate condițiile de operare și parametrii de control ai procesului, precum și tipul apelor uzate și rezultatele obținute [1-8].

Oxidarea electrochimică a poluanților organici este prezentată mai detaliat, discutându-se mecanismul funcției de tipul materialului de electrod care guvernează procesul de electrooxidare și stă la baza clasificării acestui proces [9-11]. Se prezintă *oxidarea indirectă cu mediatorii de suprafață* care decurge pe anozii activați cu un strat de oxizi cunoscuți și sub numele anozii cu dimensiuni stabile (ADS) și aplicarea acestora pentru epurarea apelor uzate de la tăbăcărie, din industria de prelucrare a alunelor, de la o moară de măsline, de la prelucrarea petrolului sau la îndepărtarea/degradarea poluanților organici din apa uzată cu salinitate ridicată [12-16].

Atât în cazul aplicării procesului electro-Fenton, cât și al oxidării electrochimice s-a acordat importanță identificării produșilor de degradare: intermediari aromatici, acizi carboxilici cu lanț scurt și ioni anorganici.

Partea a doua acestui capitol prezintă *mecanismul electrooxidării substanțelor organice* pe ADS având la bază schema generalizată a conversiei/combustiei electrochimice a substanțelor organice pe ADS propusă de Comninellis [17]. În schema propusă conversia/combustia are loc cu descărcarea simultană a oxigenului. Prima etapă o reprezintă descărcarea apei și formarea radicalilor hidroxil adsorbiți. Etapele următoare se desfășoară în funcție de natura anodului. Oxidarea selectivă are loc pe anozii „activi” (anozii care participă la oxidare) via formării oxidului superior (de exemplu anodul de IrO_2). La anozii „non-activi” (anozii care nu participă la oxidare) oxidarea completă a substanțelor organice la CO_2 este realizată datorită formării radicalilor hidroxil (de exemplu anozii de SnO_2 , PbO_2).

O explicație pentru acest tip de fenomene catalitice este dată de Trasatti [18], care sugerează că reacțiile care au loc la ADS sunt rezultatul mecanismului de interacțiune chimică între oxigen și pozițiile active de pe suprafața electrodului.

Capitolul 2. Antiinflamatoare nesteroidiene

În acest capitol sunt prezentate informații despre poluanții luați în studiu în prezenta

cercetare doctorală și aplicarea proceselor electrochimice la îndepărtarea/degradarea antiinflamatoarele nesteroidiene (AINS) din apă.

Compuși activi farmaceutici sunt compuși chimici organici cu structuri complexe, iar cei mai mulți dintre ei sunt biorefractari și prin urmare nu sunt complet îndepărtați în stațiile municipale de epurare a apelor uzate. De aceea, efluenții stațiilor de epurare a apelor uzate reprezintă una din principalele surse prin care substanțele farmaceutice ajung în mediul acvatic.

Prezența substanțelor farmaceutice în mediul acvatic chiar și în concentrație foarte scăzută, de ordinul ng-μg/L, este de nedorit deoarece pătrunderea lor continuă în acest mediu constituie pe termen lung un risc potențial pentru organismele acvatice.

O categorie importantă de compuși activi farmaceutici o constituie antiinflamatoarele nesteroidiene (AINS) administrate pentru ameliorarea durerilor. Printre reprezentanții AINS menționăm: diclofenac, naproxen și piroxicam.

Pentru acești compuși au fost prezentate aspecte referitoare la ecotoxicologia sau ecotoxicitatea lor [19-21]. Astfel, DCF induce stres oxidativ asupra crapului comun (*Cyprinus carpio*), cu incidența cea mai mare a vătămării oxidative în ficat și branhiile. Pe baza rezultatelor CE_{50} cronic obținute pentru *Hydra attenuata* și interpretând datele de toxicitate folosind directiva EU 93/67/EEC, NPX a fost clasificat ca și toxic. Inhibarea creșterii de către PXC raportată la culturile de control în a zecea zi de experimente a fost de 13, 25 și respectiv 73,5% asupra cianobacteriilor *Synechococcus elongatus*, *Microcystis aeruginosa* și respectiv *Cylindrospermopsis raciborskii*, și 44, 63 și respectiv 58% asupra algelor eucariote *Desmodesmus communis*, *Haematococcus pluvialis* și respectiv *Cryptomonas ovata*.

De asemenea, au fost trecute în revistă procesele aplicate pentru îndepărtarea/degradarea acestor poluanți din efluenții care îi conțin: adsorbție, procese de oxidare avansată, procese de oxidare electrochimică avansată, epurare biologică, procese combinate bazate pe cavitație hidrodinamică-fotocataliză heterogenă, degradare biologică secvențială-oxidare fotocatalitică solară, ultrafiltrare/osmoză inversă urmată de oxidarea electrochimică a concentratului de la osmoza inversă, electrooxidare combinată cu fotocataliză, ultrafiltrare combinată cu preepurarea cu cărbune activ și epurare biologică cuplată cu cavitația hidrodinamică/H₂O₂ și epurarea UV.

Capitolul 3. Motivația, scopul și principalele obiective ale tezei

Tema de cercetare abordează îndepărtarea/degradarea poluanților organici biorefractari din ape uzate prin electrodegradare pe ADS care sunt materiale de electrod care conțin un strat de oxizi metalici conductivi cu proprietăți electrocatalitice depuse pe suport de titan. Introducerea reacției catalitice în tehnologia electrochimică nu numai că determină o creștere notabilă a eficienței, dar mărește disponibilitatea pentru îndepărtarea/degradarea poluanților organici biorefractari.

Prin urmare, electrodegradarea poate induce biodegradabilitatea poluanților organici biorefractari sau asigură îndepărtarea acestora prin mineralizare și de aceea, poate fi integrată ca treaptă de epurare înainte sau după etapa biologică ca și treaptă de epurare avansată în schemele convenționale de epurare a apelor uzate.

Antiinflamatoarele luate studiu în cadrul temei de cercetare sunt:

- diclofenac, sarea de sodiu a acidului {2-[(2,6-Diclorfenil)amino]fenil}acetic (DCF)
- naproxen, acid (2S)-2-(6-Metoxi-2-naftil)propanoic (NPX)
- piroxicam, 4-Hidroxi-2-metil-N-(2-piridinil)-2H-1,2-benzotiazina-3-carboxamida 1,1-dioxid (PXC)

Principalul scop al temei de cercetare îl constituie aplicarea metodelor electrochimice în protecția mediului. Obiectivele propuse sunt: (i) aplicarea electroxidării pe ADS la epurarea efluenților ce conțin poluanți organici biorefractari și (ii) obținerea de date pentru elaborarea

de modele experimentale care asigură efluenți compatibili cu mediul înconjurător.

Capitolul 4. Materiale și metode

În acest capitol sunt prezentate materialele și metodele utilizate pentru realizarea părții experimentale:

- prepararea materialelor de electrod, ADS care au avut în pelicula electrocatalitică metale nobile (Ru) sau nenobile (Sn, Sb) prin descompunerea termică a sărurilor corespunzătoare:
 - ✓ Ti/RuO₂-TiO₂ Raport molar Ru:Ti în soluția precursoră 30:70
 - ✓ Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ Raport molar Sn:Sb:Ru în soluția precursoră 94:3:3
- caracterizarea materialelor de electrod prin:
 - ✓ *microscopie electronică de scanare (MES)*
 - ✓ *difracție de raze X (DRX)*
 - ✓ *voltametrie ciclică (VC)*
- experimente de electrodegradare:
 - ✓ *electrodegradarea pe ADS*
 - ✓ *electrodegradarea pe electrodul de diamant dopat cu bor (DDB)*
 - ✓ *evaluarea electrodegradării DCF pe ADS cu ajutorul VC*
 - ✓ *îmbunătățirea biodegradabilității efluenților farmaceutici*
 - ✓ *aplicații ale electrodegradării pe ADS pentru ape reale cu conținut de AINS*
- tehnici de lucru:
 - ✓ *spectrofotometria moleculară UV/Vis*
 - ✓ *gaz cromatografia cuplată cu spectrometria de masă (GC-SM)*
 - ✓ *metoda cromatografiei de lichide de înaltă performanță (CLIP) cu detecție UV*
- determinarea de indicatori pentru evaluarea îndepărtării/degradării AINS și inducerea biodegradabilității:
 - ✓ *carbon organic total (COT)*
 - ✓ *consum biochimic de oxigen (CBO₅)*
 - ✓ *consum chimic de oxigen (CCO)*

Capitolul 5. Degradarea electrochimică avansată a antiinflamatoarelor nesteroidiene pe anodi cu dimensiuni stabile

În acest capitol sunt prezentate rezultatele experimentelor efectuate în cadrul cercetării doctorale privind degradarea/îndepărtarea AINS prin electrodegradare pe ADS.

- ***Caracterizarea materialelor de electrod pentru îndepărtarea/degradarea poluanților organici biorefractari din ape uzate prin oxidare electrochimică***

În această secțiune este prezentată caracterizarea materialelor de electrod prin microscopie electronică de scanare (MES), prin difracție de raze X (DRX) și voltametrie ciclică (VC).

Imaginile MES ale electrozilor ADS cu peliculă de oxizi ai metalelor nobile și oxizi ai metalelor nenobile au prezentat o morfologie a suprafeței relativ compactă. Spectrele DRX au confirmat că în pelicula electrocatalitică cu conținut de metale nobile sunt prezenți oxizii TiO₂ și RuO₂. De asemenea, în pelicula electrocatalitică cu conținut de metale nenobile a fost

identificat oxidul de SnO_2 , în timp ce prezența oxizilor de Sb_2O_5 , RuO_2 și TiO_2 nu a putut fi identificată cu certitudine, fie datorită conținutului redus de fază, fie urmare a suprapunerii liniilor spectrale.

Voltamogramele ciclice au permis caracterizarea electrochimică a materialelor de anod din punctul de vedere al ferestrei de potențial și al componentei capacitive. Ambele compoziții de anod sunt caracterizate prin fereastră de potențial anodică îngustă, adică descărcarea oxigenului decurge la valori scăzute ale suprapotențialului, comportare caracteristică oxizilor metalici activi care prezintă activitate electrocatalitică. Această caracteristică se manifestă și pentru compoziția de anod $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$, chiar dacă această compoziție de anod conține oxizi metalici non-activi, ceea ce arată o contribuție importantă a RuO_2 .

- ***Studii privind electrodegradarea compusilor de tipul antiinflamatoarelor nesteroidiene***

Experimentele de electrodegradare prezentate în această secțiune vizează electrodegradarea DCF, NPX și PXC pe ADS. Caracterizarea spectrofotometrică și evaluarea procesului de îndepărtare/degradare cu lămurirea unor aspecte ale mecanismului electrodegradării poluanților pe ADS s-a făcut cu ajutorul spectrofotometriei moleculare UV/Vis.

Prođușii intermediari ai electrodegradării au fost identificați prin utilizarea tehnicii GC-SM, iar concentrația reziduală a poluanților a fost efectuată prin CLIP cu detecție UV. Mineralizarea poluanților a fost cuantificată prin determinarea indicatorului COT.

Biodegradabilitatea efluenților epurați prin electrodegradare pe ADS a fost evaluată prin determinarea raportului R ($R = \text{CBO}_5/\text{CCO}$) și implicit determinarea indicatorilor CBO_5 și CCO . VC a fost utilizată pentru evaluarea electrodegradării DCF pe ADS. De asemenea, a fost făcută o comparație între electrodegradarea DCF pe ADS și DDB.

- ✓ ***Electrodegradarea DCF***

Degradarea DCF pe compozițiile de anod $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ și $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ s-a studiat pentru concentrații de 50, 100 și 200 mg/L DCF în electrolit suport Na_2SO_4 0,1 M, densitate de curent de 100, 200 și 300 A/m^2 , timp de electroliză de 30, 60 și 120 min și o valoare a pH-ului de 5,8.

Formarea produșilor de degradare ai DCF, precum și degradarea lor ulterioară a fost pusă în evidență în spectrele UV ale soluțiilor rezultate în urma degradării pe $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ și $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ prin deplasări ale maximului A_{277} și în unele cazuri creșterea valorii sale față de valoarea inițială urmată de scăderea ei odată cu creșterea densității de curent și a timpului de electroliză. Analiza spectrelor UV și valorile COT ale soluțiilor electrolizate au demonstrat eficiența ADS în degradarea avansată a DCF.

Alături de degradarea DCF a avut loc și un proces de mineralizare a acestuia. Pe $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ mineralizarea DCF are loc în proporție mai mică spre deosebire de $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ la care rezultatele pentru îndepărtarea COT sunt apropiate indiferent de concentrația inițială a DCF. Pentru $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ a prevalat în măsură mai mare formarea produșilor de degradare în detrimentul mineralizării lor, așa cum indică și analiza GC-SM [22].

Comparând îndepărtarea COT pentru ADS și diamant dopat cu bor (DDB) se vede cu ușurință că din punctul de vedere al mineralizării DDB are performanțe mai bune. Astfel, la 200 mg/L DCF și 75 A/m^2 pe DDB s-a obținut o îndepărtare COT de 89,20% [23] față de 44,17% pe $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ și respectiv 39,73% pe $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$. Neajunsul major al DDB este acela că în timpul experimentelor acest anod a suferit desprinderi ale stratului de DDB de pe suportul electrodului deși densitățile de curent aplicate nu au fost mari

(cel mult 75 A/m^2). Din acest punct de vedere, al rezistenței în mediul de lucru, ADS au dovedit o bună comportare. Nu s-a constatat desprinderea peliculei electrocatalitice de pe suport. În plus, deși ADS nu sunt atât de eficienți din punctul de vedere al mineralizării, induc biodegradabilitatea efluenților cu conținut de DCF și sunt mai ieftini. Aceste constatări recomandă ADS ca și candidați potențiali pentru îndepărtarea/degradarea DCF.

Procesul de degradare a DCF prin electrooxidare pe $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ și $\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ a fost evaluat cu ajutorul tehnicii VC și a electrodului de DDB, pentru care s-a dezvoltat o metodologie de detecție a DCF [24], dar care nu face obiectul acestei teze. Maximele curenților anodici înregistrate la $+0,7 \text{ V}$ și respectiv, $+1 \text{ V vs. ESC}$ sunt direct proporționale cu concentrația DCF și a intermediarilor. Totuși, pentru $+1 \text{ V vs. ESC}$ nu a fost posibilă identificarea intermediarilor. Dispariția totală a maximumului de curent în voltamogramele ciclice la valoarea mai mare a potențialului ($+1 \text{ V/ESC}$) poate fi atribuită unui proces de degradare avansată, dar nu a mineralizării DCF [25].

Pe baza randamentului de scădere a maximumului de curent la $0,7 \text{ V/ESC}$ și $+1 \text{ V/ESC}$ s-a constatat că degradarea DCF la concentrația de 100 și 200 mg/L a fost mai eficientă pe $\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ pentru oricare densitate de curent aplicată de 100 , 200 și 300 A/m^2 și 120 min de electroliză. Aceste rezultate, corelate cu cele obținute pentru îndepărtarea COT care indică $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ mai eficient în mineralizarea DCF, evoluția A_{277} și analiza GC-SM, arată că pe $\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$ predomină formarea produșilor de degradare în defavoarea mineralizării lor.

✓ *Electrodegradarea NPX*

A fost studiat procesul de electrodegradare a NPX în soluții apoase la concentrația de 10 , 50 , 100 și 200 mg/L pe ADS având compozițiile $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ și $\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$. S-a folosit ca și electrolit suport Na_2SO_4 $0,1 \text{ M}$, timpul de electroliză a fost de 60 , 120 și 180 min , iar densitatea de curent aplicată a fost de 100 , 200 și 300 A/m^2 .

Evaluarea electrodegradării NPX pe cele două compoziții de anod precum și lămurirea unor aspecte ale mecanismului acesteia s-a făcut prin coroborarea rezultatelor analizei spectrelor UV/Vis cu cele ale analizei COT și GC-SM.

Evoluția absorbanțelor arată dinamica procesului și formarea în primă etapă a unor intermediari care au coeficienți molari de absorbție mai mari decât NPX. Prin GC-SM a fost identificat un intermediar conținând gruparea metoxi, 2-Metoxi-6-vinilnaftalina, în acord cu rezultatele raportate anterior în literatură.

Analiza evoluției spectrelor UV/Vis în funcție de timpul de electroliză, densitatea de curent și concentrație a pus în evidență schimbări importante în evoluția absorbanțelor atribuite grupărilor metoxi, carboxil și a ciclului aromatic al naftalinei. Pentru amândouă compozițiile de anod în aceleași condiții de lucru, electrodegradarea grupărilor metoxi și carboxilică a avut loc în măsură mai mare la concentrația mai mică a NPX, în timp ce la concentrații mai mari a fost degradat mai intens scheletul naftalenic. Prin urmare, gradientul de concentrație s-a dovedit a fi factorul principal care a determinat deschiderea ciclului aromatic.

✓ *Electrodegradarea PXC*

Degradarea electrochimică a PXC s-a realizat pe $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ și $\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$. Compoziția de anod $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ s-a dovedit a fi mai eficientă în mineralizarea PXC decât $\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$, pentru oricare concentrație a PXC și densitate de curent aplicată. Astfel, valoarea cea mai bună pentru îndepărtarea COT a fost de $42,07\%$ înregistrată pentru concentrația de 50 mg/L PXC, 300 A/m^2 și 180 min de electroliză [26]. Analiza spectrelor UV a sugerat că structura ciclului benzenic este puțin afectată, în timp ce ciclul piridinic și substituenții adiacenți nucleului aromatic sunt degradați într-o măsură mai mare.

✓ *Studii cinetice și aspecte privind mecanismul procesului de mineralizare. Consum energetic. Densitate de curent limită. Constantă de transfer de masă. Consum*

specific de energie

A fost calculată constanta de transfer de masă (k_d) și densitatea de curent limită (j_{lim}) pentru ADS și se observă că pe măsură ce densitatea de curent aplicată crește, k_d crește indiferent de concentrația poluantului studiat pentru amândouă compozițiile de anod.

Această constatare arată că mineralizarea compușilor studiați a fost favorizată de o densitate de curent aplicată mai mare. La aceeași densitate de curent aplicată pentru amândouă compozițiile de anod k_d crește pe măsură ce crește concentrația compusului studiat, ceea ce sugerează că mineralizarea decurge cu viteză mai mare la concentrații mai mari, fapt în acord cu rezultatele analizei spectrelor UV.

Valorile j_{lim} au fost mai mici decât cele ale densității de curent aplicate practic pentru amândouă compozițiile de anod ceea ce dovedește că procesul este controlat de difuzie, fapt în concordanță cu analiza spectrelor UV.

Nu se constată diferențe majore în ceea ce privește consumul specific de energie între cele două compoziții de anod, dar valorile sunt ușor mai mari pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂. Se poate concluziona că și din punct de vedere economic, compoziția de anod Ti/RuO₂-TiO₂ prezintă superioritate pentru degradarea poluanților studiați.

✓ *Aplicații ale electrodegradării pe ADS pentru ape reale*

Experimentele efectuate pentru îmbunătățirea biodegradabilității unui efluent cu conținut de DCF caracterizat printr-o biodegradabilitate scăzută s-au efectuat cu ajutorul următoarelor metode bazate pe utilizarea ADS: electrochimică, foto-electrochimică și combinată electrochimic-fotocatalitic. Toate metodele aplicate au fost eficiente și au dus la creșterea raportului R de la 0,05 la valori cuprinse între 0,30 și 0,62 ceea ce asigură efluenți care pot fi supuși unei biodegradări eficiente în stațiile de epurare municipale [27].

Randamentul de îndepărtare a DCF din efluentul unei stații de epurare la o densitate de curent de 300 A/m² și un timp de electroliză de 120 min pe anodi de Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ a fost mai mic decât cel obținut în aceleași condiții pe soluții sintetice, ceea ce reflectă influența matricii în care se află DCF [28].

Experimentele de degradare a unui amestec de poluanți organici din categoria compușilor farmaceutici de tipul AINS: DCF, IBP și NPX dozați într-un efluent al unei stații de epurare municipale (zeci μg/L) au fost efectuate prin aplicarea electrodegradării pe ADS având compozițiile de anod: Ti/RuO₂-TiO₂ și Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂. S-au obținut randamente de îndepărtare mai mari decât 99% pentru oricare dintre poluanții studiați pentru oricare dintre cele două compoziții de anod utilizate.

Capitolul 6. Concluzii

Tema de cercetare abordează îndepărtarea/degradarea poluanților organici biorefractari de tipul compușilor activ farmaceutici din clasa antiinflamatoarelor nesteroidiene din ape uzate prin electrodegradare pe anodi cu dimensiuni stabile (ADS), care conțin un strat de oxizi metalici conductivi cu proprietăți electrocatalitice depus pe suport de titan. Compozițiile de anod studiate în această teză au fost :

1. Ti/RuO₂- TiO₂ Raport molar Ru:Ti în soluția precursoră 30:70
2. Ti/RuO₂/SnO₂ – Sb₂O₅-RuO₂ Raport molar Sn:Sb:Ru în soluția precursoră 94:3:3

ADS au fost obținuți prin descompunerea termică a sărurilor corespunzătoare oxizilor conținuți în pelicula electrocatalitică. Caracterizarea peliculelor electrocatalitice din punct de vedere morfologic și structural s-a realizat prin microscopie cu scanare de electroni (MSE), difracție de raze X (DRX) și din punct de vedere al proprietăților electrochimice prin voltametrie ciclică (VC).

Ca modele de poluanți au fost aleși compuși organici biorefractari și anume, compuși activi farmaceutici din clasa antiinflamatoarelor nesteroidiene: diclofenac (DCF), naproxen (NPX) și piroxicam (PXC). Îndepărtarea/degradarea acestor poluanți s-a realizat atât din soluții sintetice cât și din ape reale, individual sau în amestec, fiind stabiliți parametrii optimi de operare pentru conducerea electrodegradării poluanților pe ADS.

Caracterizarea efluenților rezultați s-a făcut prin spectrometrie de absorbție în ultraviolet și vizibil (UV/Vis), determinare de carbon organic total (COT), consum chimic de oxigen (CCO), consum biochimic de oxigen (CBO₅). Determinarea calitativă a produșilor de degradare prin gaz-cromatografie cuplată cu spectrometria de masă (GC-SM) și determinarea concentrațiilor reziduale de antiinflamatoare prin cromatografie de lichide de înaltă performanță (CLIP) cu detecție UV.

Imaginile MES ale electrozilor ADS cu peliculă de oxizi ai metalelor nobile și oxizi ai metalelor nenobile au prezentat o morfologie a suprafeței relativ compactă.

Spectrele DRX au confirmat că în pelicula electrocatalitică cu conținut de metale nobile sunt prezenți oxizii TiO₂ și RuO₂. De asemenea, în pelicula electrocatalitică cu conținut de metale nenobile a fost identificat SnO₂, în timp ce prezența oxizilor de Sb₂O₅, RuO₂ și TiO₂ nu a putut fi identificată cu certitudine, ca urmare a conținutului redus de fază sau a suprapunerii liniilor spectrale.

VC a permis caracterizarea electrochimică a ADS în prezența poluanților, stabilindu-se fereastra de potențial pentru fiecare compoziție de anod și implicit, valoarea potențialului de descărcare a oxigenului. Rezultatele obținute prin analizarea voltamogramelor ciclice au arătat că prezența poluanților nu a influențat semnificativ forma acestora, evidențiindu-se efecte de polarizare/depolarizare în funcție de compoziția de anod și de tipul poluantului. Aceste rezultate arată că oxidarea poluanților urmăriți în scopul degradării/mineralizării lor ar putea decurge doar în domeniul de potențial/curent corespunzător descărcării oxigenului.

Electrodegradarea poluanților s-a efectuat la următoarele densități de curent : 100, 200 și 300 A/m² și la un timp de electroliză de 30, 60, 120 și 180 min. Experimentele s-au efectuat cu soluții ale poluanților având concentrațiile de 10, 50, 100 și 200 mg/L. pH-ul de lucru a fost după cum urmează: 5,8 pentru DCF, 7,5 pentru NPX și 7 pentru PXC. De menționat că pentru fiecare poluant s-a ales un set de valori pentru parametrii de lucru: concentrație, densitate de curent și timp.

Formarea produșilor de degradare ai poluanților, precum și degradarea lor ulterioară a fost pusă în evidență în spectrele UV ale soluțiilor rezultate în urma degradării pe Ti/RuO₂-TiO₂ și Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂.

În cazul electrodegradării DCF analiza spectrelor UV s-a făcut prin studiul evoluției maximului absorbantei la 277 nm (A₂₇₇) nm în funcție de compoziția de anod, densitatea de curent, timpul de electroliză și concentrația inițială a DCF. Analiza spectrelor în UV și valorile COT au relevat degradarea avansată a DCF prin formarea produșilor de degradare, degradarea ulterioară a acestora, deschiderea ciclurilor aromatice și mineralizarea DCF.

Așa cum arată analiza GC-SM, ruperea legăturii NH-nucleu aromatic substituit cu gruparea CH₂-COO⁻ a avut loc pe ambele compoziții de anod. Pentru Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ a predominat formarea produșilor de degradare în detrimentul mineralizării lor.

În ceea ce privește mineralizarea DCF rezultatele cele mai bune s-au obținute în cazul ambelor compoziții de anod la 300 A/m² și 120 min de electroliză, îndepărtarea COT fiind de 44,17% pentru Ti/RuO₂-TiO₂ și respectiv 39,73% pentru Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂. Aceste rezultate sunt în concordanță cu previziunile rezultate în urma analizei comportării electrochimice a materialelor de anod prin VC în prezența DCF.

Un aspect foarte important al acestui studiu îl reprezintă evaluarea procesului de degradare a DCF prin electrooxidare pe Ti/RuO₂-TiO₂ și Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ cu ajutorul tehnicii VC utilizând electrodul de diamant dopat cu bor. Evaluarea evoluției

voltamogramelor ciclice înregistrate după aplicarea electrodegradării pe ADS coroborată cu analiza spectrelor UV a permis caracterizarea procesului de degradare a DCF funcție de parametrii de operare. Aceste rezultate corelate cu cele obținute pentru îndepărtarea COT care indică Ti/RuO₂-TiO₂ mai eficient în mineralizarea DCF, evoluția A₂₇₇ și analiza GC-SM, arată că pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ predomină formarea produșilor de degradare în defavoarea mineralizării lor.

Studiul procesului de electrodegradare a NPX pe Ti/RuO₂-TiO₂ și Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ a fost condus astfel încât să urmărească influența concentrației inițiale a NPX. Analiza spectrelor în UV s-a făcut prin examinarea variației relative a absorbantei la lungimile de undă la care spectrul UV al NPX prezintă maxime ale absorbantei: 231 nm, 264, 272, 318 și 331nm. Din analiza evoluției spectrelor în UV în funcție de timpul de electroliză, densitatea de curent pentru fiecare concentrație inițială s-a observat că absorbantele specifice grupărilor metoxi, carboxilice și scheletului naftalenic al NPX prezintă modificări importante. În cazul ambelor compoziții de anod, electrodegradarea grupărilor metoxi și carboxilică a avut loc în măsură mai mare la concentrația mai mică a NPX, în timp scheletul naftalenic a fost degradat mai intens la concentrații mai mari ale NPX. Prin urmare, gradientul de concentrație s-a dovedit a fi factorul principal care a determinat deschiderea ciclului aromatic.

Alături de degradarea NPX a avut loc și mineralizarea acestuia. Concentrația NPX reprezintă parametrul principal care a îmbunătățit gradul de mineralizare. Cele mai bune rezultate au fost obținute la 200 mg/L NPX când îndepărtarea COT la 300 A/m² și 180 min de electroliză a fost de 72,73% pe Ti/RuO₂-TiO₂ și 69,48% pe Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂.

Examinarea spectrelor în UV în cazul electrodegradării PXC pe Ti/RuO₂-TiO₂ și Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ indică un proces de degradare complex care se explică prin oxidarea și ruperea legăturii între piridină și nucleele condensate, precum și oxidarea acestora. Apariția unor noi maxime în spectre confirmă oxidarea compusului și formarea unor produși de degradare.

Pe baza variației relative a absorbantei la lungimile de undă corespunzătoare maximelor absorbantei la 206, 253, 288 și 357 nm se poate presupune că structura ciclului benzenic este puțin afectată, în timp ce ciclul piridinic și substituenții adiacenți nucleului aromatic sunt degradați într-o măsură mai mare.

Compoziția de anod Ti/RuO₂-TiO₂ s-a dovedit a fi mai eficientă în mineralizarea PXC decât Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂, pentru oricare concentrație a PXC și densitate de curent aplicată, așa cum arată valorile COT.

Rezultatele comparative ale proceselor de mineralizare ale poluanților de tipul antiinflamatoarelor nesteroidiene pe ADS au arătat o similitudine între mineralizarea DCF și NPX pe ADS din punct de vedere a influenței concentrației inițiale a poluantului. Un grad mai ridicat de îndepărtare a COT s-a obținut cu creșterea concentrației inițiale a poluantului, datorat gradientului de concentrație la suprafața anodului. Totuși, comportarea PXC este diferită, creșterea concentrației sale inițiale a redus gradul de îndepărtare a COT, deci și a randamentului de mineralizare. S-a constatat că dintre toți poluanții studiați, PXC a fost cel mai dificil de mineralizat pe compozițiile de anod studiate. De asemenea, s-a constatat că Ti/RuO₂-TiO₂ a arătat o performanță de mineralizare mai ridicată decât Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ indiferent de concentrația poluantului studiat.

Rezultatele studiilor cinetice au arătat că pentru Ti/RuO₂-TiO₂ viteza de mineralizare a poluanților studiați a scăzut în secvența DCF > NPX > PXC pentru concentrația de 50 mg/L și NPX > DCF > PXC pentru concentrația de 200 mg/L. Pentru Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ secvența este NPX > DCF și PXC pentru concentrația de 50 mg/L și NPX > DCF > PXC pentru concentrația de 200 mg/L. De asemenea, s-a constatat că viteza de mineralizare a fost mai mare pe Ti/RuO₂-TiO₂ față de Ti/RuO₂/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂. În plus, și din punct de vedere economic legat de consumul specific de energie, anodul cu compoziția Ti/RuO₂-TiO₂ a prezentat superioritate pentru degradarea poluanților studiați.

În vederea integrării acestui proces într-un flux tehnologic de epurare care conține epurare biologică, au fost efectuate experimente care au avut drept scop îmbunătățirea

biodegradabilității unui efluent cu conținut de DCF caracterizat printr-o biodegradabilitate scăzută prin aplicarea unor metode bazate pe utilizarea ADS: electrochimică, foto-electrochimică și combinată electrochimic-fotocatalitic. Toate metodele aplicate au dus la creșterea raportului de biodegradabilitate R de la 0,05 la valori cuprinse între 0,30 și 0,62, ceea ce denotă o îmbunătățire semnificativă a biodegradabilității în urma aplicării tuturor procedeelelor aplicate bazate pe electrodegradare pe ADS.

Experimentele de degradare a unui amestec de poluanți organici din categoria compușilor farmaceutici de tipul antiinflamatoarelor nesteroidiene: diclofenac, ibuprofen și naproxen dozați într-un efluent al unei stații de epurare municipale (zeci $\mu\text{g/L}$) au fost efectuate prin aplicarea electrodegradării pe $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ și $\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$. S-au obținut randamente de îndepărtare mai mari decât 99% pentru oricare dintre poluanții studiați pentru oricare dintre cele două compoziții de anod utilizate.

În urma cercetării efectuate privind eficiența ADS în degradarea și mineralizarea poluanților organici biorefractari din ape uzate, s-a demonstrat utilitatea acestor anodi printr-un proces electrochimic care poate fi integrat într-un flux tehnologic de epurare a apelor uzate, fie înaintea etapei de epurare biologică pentru îmbunătățirea biodegradabilității sau după epurarea biologică în etapa de finisare care vizează mineralizarea acestora.

Contribuții originale

Contribuțiile originale și caracterul inovativ s-au concretizat în:

- extinderea aplicării oxidării electrochimice pe ADS pentru degradarea/mineralizarea poluanților biorefractari de tipul antiinflamatoarelor nesteroidiene din clasa poluanților emergenți
- sinteza unei noi compoziții de anod de $\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-RuO}_2$, prin prezența stratului intermediar de RuO_2 alături de caracterizarea sa
- exploatarea tehnicii fiabile și simple de spectrofotometrie UV-vis la furnizarea de informații rapide și valoroase pentru elucidarea unor aspecte legate de mecanismul de degradare a poluanților emergenți studiați
- corelarea tehnicilor spectrofotometrice, de cromatografie de gaz cuplată cu spectrometrie de masă, de cromatografie de lichide de înaltă performanță și electrochimice pentru evaluarea procesului de electrodegradare a antiinflamatoarelor nesteroidiene pe ADS și validarea procesului de electrodegradare prin aplicarea pentru epurarea apelor uzate reale cu conținut de antiinflamatoare nesteroidiene
- evaluarea versatilității procesului de electrodegradare pe ADS prin aplicarea pentru un spectru larg al concentrației poluanților non-biodegradabili studiați, de la zeci de $\mu\text{g/L}$ la zeci și sute de mg/L

Bibliografie

- [1] E.M.H. Elnenay, E. Nassef, G.F. Malash, M. Hussein A. Magid, Treatment of drilling fluids wastewater by electrocoagulation, *Egyptian Journal of Petroleum* 26 (2017) 203–208.
- [2] S. Zodi, B. Merzouk, O. Potier, F. Lopicque, J.-P. Leclerc, Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor, *Separation and Purification Technology* 108 (2013) 215–222.
- [3] C. Gong, G. Shen, H. Huang, P. He, Z. Zhang, B. Ma, Removal and transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons during electrocoagulation treatment of an industrial wastewater, *Chemosphere* 168 (2017) 58–64.
- [4] P. Aswathy, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh, P.V. Nidheesh, Removal of organics from bilge water by batch electrocoagulation process, *Separation and Purification Technology* 159 (2016) 108–115.

- [5] N. Borràs, C. Arias, R. Oliver, E. Brillas, Mineralization of desmetryne by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode and an oxygen-diffusion cathode, *Chemosphere* 85 (2011) 1167–1175.
- [6] Chmayssem, S. Taha, D. Hauchard, Scaled-up electrochemical reactor with a fixed bed three-dimensional cathode for electro-Fenton process: Application to the treatment of bisphenol A, *Electrochimica Acta* 225 (2017) 435–442.
- [7] M.S. Çelebi, N. Oturan, H. Zazou, M. Hamdani, M.A. Oturan, Electrochemical oxidation of carbaryl on platinum and boron-doped diamond anodes using electro-Fenton technology, *Separation and Purification Technology* 156 (2015) 996–1002.
- [8] F. Ferrag-Siagh, F. Fourcade, I. Soutrel, H. Aït-Amar, H. Djelal, A. Amrane, Electro-Fenton pretreatment for the improvement of tylosin biodegradability, *Environmental Science and Pollution Research* 21 (2014) 8534–8542.
- [9] K. Zakaria, P.A. Christensen, The use of Ni/Sb–SnO₂-based membrane electrode assembly for electrochemical generation of ozone and the decolourisation of Reactive Blue 50 dye solutions, *Electrochimica Acta* 135 (2014) 11–18.
- [10] L. Guitaya, P. Drogui, J.F. Blais, In situ reactive oxygen species production for tertiary wastewater treatment, *Environmental Science and Pollution Research* 22 (2015) 7025–7036.
- [11] M. Panizza, M. Delucchi, I. Sirés, Electrochemical process for the treatment of landfill leachate, *Journal of Applied Electrochemistry* 40 (2010) 1721–1727.
- [12] C.R. Costa, C.M.R. Botta, E.L.G. Espindola, P. Olivi, Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA[®] electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 153(1-2) (2008) 616-627.
- [13] D. Valero, V. García-García, E. Expósito, A. Aldaz, V. Montiel, Electrochemical treatment of wastewater from almond industry using DSA-type anodes: Direct connection to a PV generator, *Separation and Purification Technology*, 123 (2014) 15-22.
- [14] M.R. Gonçalves, I.P. Marques, J.P. Correia, Electrochemical mineralization of anaerobically digested olive mill wastewater, *Water Research* 46(1)3 (2012) 4217-4225.
- [15] A.M. Zambotto Ramalho, C.A. Martínez-Huitle, D. Ribeiro da Silva, Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates, *Fuel* 89(20) (2010) 531-534.
- [16] H. Yu, Y. Li, M. Zhao, H. Dong, H. Yu, S. Zhan, L. Zhang, Energy-saving removal of methyl orange in high salinity wastewater by electrochemical oxidation via a novel Ti/SnO₂-Sb anode - Air diffusion cathode system, *Catalysis Today* 258 (2015) 156-161.
- [17] C. Comninellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for water treatment, *Electrochimica Acta* 39(11-12) (1994) 1857-1862.
- [18] S. Trasatti, G. Lodi in *Electrodes of conductive metallic oxides*, Part B, S. Trasatti Ed, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1981.
- [19] H. Islas-Flores, L. M. Gómez-Olivan, M. Galar-Martínez, A. Colín-Ruz, N. Neri-Cruz, S. García-Medina, Diclofenac-induced oxidative stress in brain, liver, gill and blood of common carp (*Cyprinus carpio*), *Ecotoxicology and Environmental Safety* 92 (2013) 32-38.
- [20] B. Quinn, F. Gagné, C. Blaise, An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata*, *Science of the Total Environment* 389 (2008) 306-314.

- [21] I. Bácsi, V. B-Béres, Z. Kókai, S. Gonda, Z. Novák, S.A. Nagy, G. Vasas, Effects of non-steroidal anti-inflammatory drugs on cyanobacteria and algae in laboratory strains and in natural algal assemblages, *Environmental Pollution* 212 (2016) 508-518.
- [22] M. Ihos, C. Bogatu, I. Cristea, F. Manea, R. Pode, Custom-made dimensionally stable anodes for diclofenac electrochemical degradation, *Revista de Chimie*, 67(8) (2016) 1462-1465.
- [23] M. Ihos, F. Manea, M. Jitaru, C. Bogatu, R. Pode, Diclofenac removal from aqueous solutions by electrooxidation at boron-doped diamond (BDD) electrode, *Environmental Engineering and Management Journal* 14(6) (2015) 1339-1345.
- [24] M. Ihos, A. Remes, F. Manea, Electrochemical determination of diclofenac in water using boron-doped diamond electrode, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 13(4) (2012) 2096-2103.
- [25] M. Ihos, F. Manea, R. Pode, Cyclic voltammetry tool for assessing electrochemical degradation of diclofenac, *Proceedings of the 20th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, 22 September 2014, Szeged, Hungary, 18-21.
- [26] M. Ihos, F. Manea, R. Pode, Degradation of piroxicam by electrochemical oxidation at DSA electrodes, *Proceedings of the 4th International Conference „Ecology of urban areas 2014”*, 9-10 October 2014, Zrenjanin, Serbia, 276-284.
- [27] M. Ihos, C. Lazău, F. Manea, DSA electrodes for treating pharmaceutical effluents, *Environmental Engineering and Management Journal*, 12(5) (2013) 901-905.
- [28] M. Ihoş, V. Iancu, J. Petre, Diclofenac removal at low concentrations from wastewaters by electrochemical oxidation, *Revista de Chimie*, 65(7) (2014) 840-843.