



## **El Colegio de la Frontera Sur**

### **Oxidación electroquímica de residuos farmacéuticos (diclofenaco, ketorolaco y naproxeno) en diferentes matrices acuosas**

**TESIS**

**presentada como requisito parcial para optar al grado de Maestría en Ciencias en Recursos  
Naturales y Desarrollo Rural**

**Por**

**Rosbi Cruz Ornelas**

**2013**

## *AGRADECIMIENTO*

Al Dr. Ricardo Bello Mendoza por su apoyo y confianza brindada en la realización de dicha tesis.

Al Dr. Rubén Fernando Gutiérrez Hernández y Mtro. Ricardo Alberto Castro Chang por el invaluable apoyo y asesoramiento brindado.

Dra. M<sup>a</sup> de los Angeles Calixto Romo, Dr. Edi Alvaro Malo Rivera y Dr. Hugo Alejandro Najera Aguilar, por el tiempo disponible para la revisión y recomendaciones que fueron esenciales para darle forma a este trabajo.

A mis compañeros del Laboratorio de Biotecnología Ambiental.

A toda mi familia: Abuelos, Tíos (as), Primos (as). Les agradezco su apoyo moral y por los momentos que hemos pasado juntos.

¡Gracias a Todos!.

## DEDICATORIAS

**A Dios:** Por darme la vida y con ella regalándome una ilusión mas. Porque me iluminas y estas siempre a mi lado para seguir adelante. Gracias por regalarme una familia maravillosa.

**A mi esposo José Alejandro:** Quien me brindo su amor, cariño, estímulo, apoyo constante, comprensión y paciencia, para lograr una meta mas ¡Gracias mi Amor!

**A mí adorado Hijo Alejandrino:** Quien me prestó el tiempo que le pertenecía, para terminar otro grado más. ¡Gracias mi Panzudito!

**A ti adorada hijita:** Que te esperamos con gran amor y ansiedad.

**A mis Padres:** Rito y Teresa, por enseñarme desde pequeña a luchar para alcanzar mis metas. Hemos logrado un triunfo más, ¡LOS AMO!

**A mis hermanos:** Leonel, Mina que siempre estuvo ahí, dándome ánimos y recordándome una vez más que ¡todo se puede!, a mis niños Duche y Davi, y mis cuñado Gerardo y familia Herwig García. ¡LOS QUIERO!

**A mis Suegros:** Por todo el apoyo y tiempo que eh recibido para llevar a cabo este nuevo triunfo. Acredito mi cariño y respeto. ¡Gracias!

*"Son necesarios cuarenta músculos para arrugar una frente, pero sólo quince para sonreír."*

*Sivananda, Swami.*

*"El futuro tiene muchos nombres. Para los débiles es lo inalcanzable. Para los temerosos, lo desconocido. Para los valientes es la oportunidad."*

*Hugh, Victor.*

## Índice

Contenido	I
Índice de Figuras	III
Índice de Tablas	IV
RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	3
2. MATERIALES Y MÉTODOS	6
2.1. <i>Reactivos químicos</i>	6
2.2. <i>Muestras de agua</i>	6
2.3. <i>Oxidación anódica</i>	7
2.4. <i>Sistema fotoelectro-Fenton</i>	9
2.5. <i>Métodos analíticos</i>	9
2.6 <i>Métodos estadísticos</i>	10
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	11

<i>3.1. Sistema fotoelectro-Fenton</i>	11
<i>3.2 Oxidación anódica</i>	14
<i>3.3 Efecto de la materia orgánica presente en la matrices acuosas</i>	16
4. CONCLUSIÓN	21
5. BIBLIOGRAFIA	22
6. ANEXO	28

## Índice de Figuras.

Figura 2.1 Esquema de la celda electroquímica.	8
Figura 3.1 Efecto de la densidad de corriente y de la concentración de $\text{Fe}^{2+}$ sobre la eficiencia de degradación de fármacos mediante el sistema fotoelectro-Fenton.	13
Figura 3.2 Evolución de la concentración de carbono orgánico total mediante el sistema fotoelectro-Fenton, mezcla de fármacos disueltos en agua ultrapura. Las barras indican el error estándar.	13
Figura 3.3 Efecto de la densidad de corriente en la oxidación anódica sobre la eficiencia de degradación de fármacos. Las barras indican el error estándar.	15
Figura 3.4 Evolución de la concentración de carbono orgánico total con oxidación anódica, mezcla de fármacos disueltos en agua ultra-pura. Las barras indican el error estándar.	15
Figura 3.5 Degradación de mezcla de fármacos (diclofenaco, ketorolaco y naproxeno) mediante el sistema fotoelectro-Fenton (a) y oxidación anódica (b) en matrices acuosas.	18
Figura 3.6 Espectrograma UV/Vis de la mezcla de fármacos (diclofenaco, ketorolaco y naproxeno) disueltos en diferentes matrices acuosas, antes y después del tratamiento con el sistema fotoelectro-Fenton y oxidación anódica. Las líneas representan el promedio de 3 repeticiones.	20

## Índice de Tablas.

Tabla.1.1 Estructura molecular de los fármacos estudiados.	5
Tabla 2.1 Características fisicoquímicas de las diferentes matrices acuosas (n= 3).	7
Tabla 3.1 Análisis de varianza aplicado a los datos obtenidos de la degradación de fármacos disueltos en A-UP mediante el sistema FEF.	12
Tabla 3.2 Análisis de varianza de medidas repetidas aplicado a los datos obtenidos de la degradación de fármacos disueltos en las matrices mediante el sistema fotoelectro-Fenton.	17
Tabla 3.3 Análisis de varianza de medidas repetidas aplicado a los datos obtenidos de la degradación de fármacos disueltos en las matrices mediante oxidación anódica.	17

## RESUMEN

Los fármacos (**analgésicos, antiinflamatorios y antibióticos, entre otros**) se han convertido en sustancias cuya presencia es cada vez más amplia en los ecosistemas acuáticos. Los residuos de estos compuestos químicos pueden tener efectos nocivos sobre la salud humana y la fauna acuática, por lo que es necesario desarrollar tecnologías novedosas para el removerlos del agua. En el presente trabajo se evaluó la eficiencia de la oxidación anódica y del sistema fotoelectro-Fenton para degradar una mezcla de productos farmacéuticos (diclofenaco, ketorolaco y naproxeno), disueltos en diferentes matrices acuosas (agua ultrapura, agua subterránea, agua superficial y agua residual municipal tratada por dos métodos biológicos). La degradación se realizó en una celda electrolítica no dividida de 50 ml, utilizando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte. Como ánodo y cátodo se utilizaron electrodos de diamante dopado con boro. En el sistema fotoelectro-Fenton se empleó una concentración 0.1 mM de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y se utilizó luz UV a 254 nm. La concentración inicial de cada fármaco en el medio de reacción fue de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , el mayor porcentaje de degradación se observó al aplicar una densidad de corriente de  $32 \text{ mA/cm}^2$  en ambos métodos de oxidación. La máxima remoción de la mezcla de fármacos se logró cuando se encontraron disueltos en el efluente del agua residual municipal tratada en un reactor anaerobio, alcanzando un 95% de remoción mediante oxidación anódica y un 98% con el sistema fotoelectro-Fenton. Los resultados obtenidos permiten observar que los dos sistemas estudiados degradan de manera efectiva la mezcla de fármacos en las matrices estudiadas y que la materia orgánica presente en la matriz favorece el proceso de degradación.



**Palabras clave:** Residuos farmacéuticos, oxidación anódica, sistema fotoelectro-Fenton, aguas residuales, electrodos de diamantes dopados con boro.

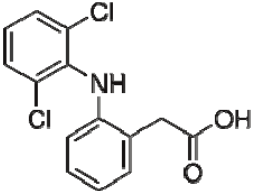
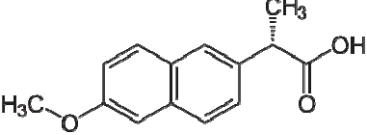
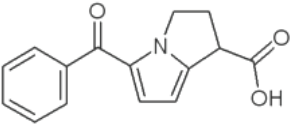
## 1. INTRODUCCIÓN

Durante la última década se ha observado que los fármacos se encuentran ampliamente diseminados en el ambiente acuático, ya que se les ha detectado en mantos acuíferos (Stackelberg *et al.*, 2004), en aguas superficiales (Tixier *et al.*, 2003) y en agua potable (Benotti *et al.*, 2009). La presencia de estos microcontaminantes ha atraído poderosamente la atención debido a su impacto potencial sobre poblaciones de organismos acuáticos, incluso a bajos niveles de concentración (Mompelat *et al.*, 2009; Letzel *et al.*, 2009; Zhou *et al.*, 2010), ya que algunos fármacos tiene alta persistencia, baja biodegradabilidad y puede ser bioacumulables debido a su continuo ingreso al ambiente (Caliman y Gavrilescu, 2009). Estos contaminantes a menudo se encuentran en el ambiente formando mezclas complejas que pueden ejercer efectos tóxicos sobre algas e invertebrados, dañar el sistema endócrino de peces o favorecer el desarrollo de cepas de microorganismos resistentes (Lanzky y Detención-Sorensen, 1997; Migliore *et al.*, 1997). Además, estudios recientes han demostrado que los sistemas convencionales de tratamiento, basados principalmente en el uso de microorganismos, resultan inadecuados para destruir de forma efectiva este tipo de compuestos, debido a su compleja estructura molecular y a las bajas concentraciones en que se les encuentra (Stackelberg *et al.*, 2004; Jones *et al.*, 2005). Por lo que algunos fármacos no son completamente eliminados en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Así, en algunos casos, el porcentaje de compuestos que se elimina puede ser inferior al 15% (Ternes *et al.*, 2002). Esta situación pone de manifiesto la necesidad de generar tecnologías capaces de degradar de manera más eficiente este tipo de compuestos.

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) son alternativas viables para tratar un amplio grupo de moléculas como los fármacos. Los PAOs se basan en la producción *in situ* del radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) como oxidante principal. El  $\cdot\text{OH}$  es el segundo agente oxidante más fuerte, sólo después del flúor. Tiene un alto potencial de reducción ( $E^\circ = 2.8$  V, 25°C), por lo que es capaz de reaccionar indiscriminadamente con la mayoría de los compuestos orgánicos, a través de reacciones de hidroxilación o deshidrogenación, hasta su completa mineralización. Estas tecnologías pueden ser químicas, fotoquímicas, fotocatalíticas y electroquímicas (Huang *et al.*, 1993; Sires y Brillas 2012). En años recientes, se ha estudiado la degradación de un gran número de moléculas empleando diversos procesos oxidativos fotoasistidos como los sistemas UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Pereira *et al.*, 2007; Yuan *et al.*, 2009), O<sub>3</sub>/UV (García-Araya *et al.*, 2010) y TiO<sub>2</sub>/UV (Mendez-Arriaga *et al.*, 2008; Achilleos *et al.*, 2010). Además se ha empleado la fotólisis directa con luz UV (Packer *et al.*, 2003) y los sistemas Fenton y foto-Fenton (Pérez-Estrada *et al.*, 2005, Klammerth *et al.*, 2010). Los procesos electroquímicos avanzados de oxidación también han sido aplicados en la degradación de moléculas como los fármacos. Dentro de estos estudios se han evaluado los sistemas electro-Fenton y fotoelectro-Fenton (FEF)(Garrido *et al.*, 2007; Sires *et al.*, 2007; Isarain-Chavéz *et al.*, 2011; García-Segura *et al.*, 2012;), así como la oxidación anódica (OA) (Menapace *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 2009; Brillas *et al.*, 2010; Domínguez *et al.*, 2010; Murugananthan *et al.*, 2010; Gonzales *et al.*, 2011; Vedenyapina *et al.*, 2011). Dentro de los productos farmacéuticos que han sido tratados por procesos avanzados de oxidación, podemos mencionar al diclofenaco, paracetamol, ketorolaco, naproxeno, ácido clofibrico y al ketoprofeno, entre otros.

La mayoría de estos estudios han evaluado la degradación de fármacos en soluciones preparadas con agua de alta pureza y en concentraciones iniciales en el orden de  $\mu\text{g/L}$ . Estas condiciones no reflejan las características encontradas en agua naturales y aguas residuales reales. (Farre *et al.*, 2005; Lapertot *et al.*, 2007; Kassinos *et al.*, 2009; Malato *et al.*, 2007). Por esta razón, el objetivo de este estudio fue evaluar la eficiencia del sistema FEF y OA, en la degradación de una mezcla de fármacos (diclofenaco, ketorolaco y naproxeno) (Tabla 1.1), disueltos en diferentes matrices acuosas (agua ultra pura (A-UP), agua subterránea (ASUB), agua superficial (AS) y dos efluentes de agua residual municipal tratada por métodos biológicos del tipo aerobio (ARAE) y anaerobio (ARAN)).

**Tabla.1.1** Estructura molecular de los fármacos estudiados.

Compuesto	Estructura
Diclofenaco	
Naproxeno	
Ketorolaco	

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### *2.1. Reactivos químicos*

Reactivos como sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich (Edo. de México), en tanto que ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) y sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) los suministró J.T. Baker (Cd. Mexico), todos ellos grado analítico. Las formulaciones de los fármacos diclofenaco (Diclofenaco, Son's), ketorolaco (Ketorolaco, Amsa) y naproxeno (Flanax<sup>M.R.</sup>, Bayer) fueron adquiridas en farmacias.

### *2.2. Muestras de agua*

Los fármacos se disolvieron en diferentes matrices acuosas: El A-UP se preparó mediante destilación y desionización; el AS fue tomada de la parte media del río Coatán en Tapachula, Chiapas, el ASUB se obtuvo de un pozo profundo en las instalaciones de El Colegio de la Frontera Sur el cual suministra agua para la institución y agua residual ARAE y ARAN fueron tomadas de una planta de tratamiento de aguas residuales que trata un 20% de las aguas residuales del municipio de Tapachula, Chiapas. Se tomaron lotes de muestras y se almacenaron a  $<4^\circ\text{C}$ , al ser procesadas se filtraron a través de filtros de 0.45 micras. Las características fisicoquímicas (Tabla 2.1) de cada una de estas matrices se determinaron de acuerdo a Métodos Estandarizados (APHA, 1992).

**Tabla 2.1** Características fisicoquímicas de las diferentes matrices acuosas (n= 3).

<b>Parámetro</b>	<b>Agua Subterránea</b>	<b>Agua Superficial</b>	<b>Agua residual efluente aerobio</b>	<b>Agua residual efluente anaerobio</b>
pH	6.87	7.88	7.2	7.36
Conductividad (mS/cm)	0.375	0.242	1.01	1.01
Turbidez (UNT)	0.93	2.33	45	98
Oxígeno disuelto (mg L <sup>-1</sup> )	7.07	8.06	1.357	0.565
Temperatura (°C)	27	25	29	28
Alcalinidad Total (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	51 ± 0.10	36 ± 0.14	109 ± 0.24	153 ± 0.75
SST (mg L <sup>-1</sup> )	4 ± 0.35	7 ± 0.56	23 ± 0.78	44 ± 0.11
SDT (mg L <sup>-1</sup> )	264 ± 1.01	191 ± 1.58	409 ± 1.98	423 ± 1.0
DBO <sub>5</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	10 ± 0.65	25 ± 0.89	16 ± 1.01	27 ± 1.32
COT (mg L <sup>-1</sup> )	2 ± 0.24	3 ± 0.57	7 ± 0.16	25 ± 0.48

### 2.3. Oxidación anódica

La OA de la mezcla de fármacos se llevó a cabo en una celda electrolítica no dividida (Fig. 2.1) con un volumen de reacción de 50 ml, usando Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [0.05M con pH ajustado a 3 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20% v/v)] como electrolito soporte. Como electrodo de trabajo y contra electrodo se emplearon láminas de diamante dopado con boro (Adamant Technologies, Suiza) con una superficie efectiva de 2.5 x 2.5 cm<sup>2</sup>, dispuestas de manera paralela a 2 cm de separación. La concentración inicial de cada fármaco en el medio de reacción fue ajustada a 50 mg L<sup>-1</sup>. El medio de reacción se mantuvo con agitación constante a 850 rpm. Después de 15 min de agitación, y una vez que el medio estuvo homogéneo, se inició la inducción de la corriente eléctrica usando una fuente de poder modelo DRP-303D (Digital, México). Se evaluaron cinco densidades de corriente (8, 16, 24, 32 y 40 mAcm<sup>-2</sup>). Los ensayos se desarrollaron por lotes y con agua ultrapura como disolvente, tomando muestras a intervalos de 30 min, y cada uno de los tratamientos se ensayó con tres

repeticiones. Adicionalmente, se realizó un testigo bajo las mismas condiciones de agitación, temperatura y electrolito soporte, pero sin la inducción de corriente.

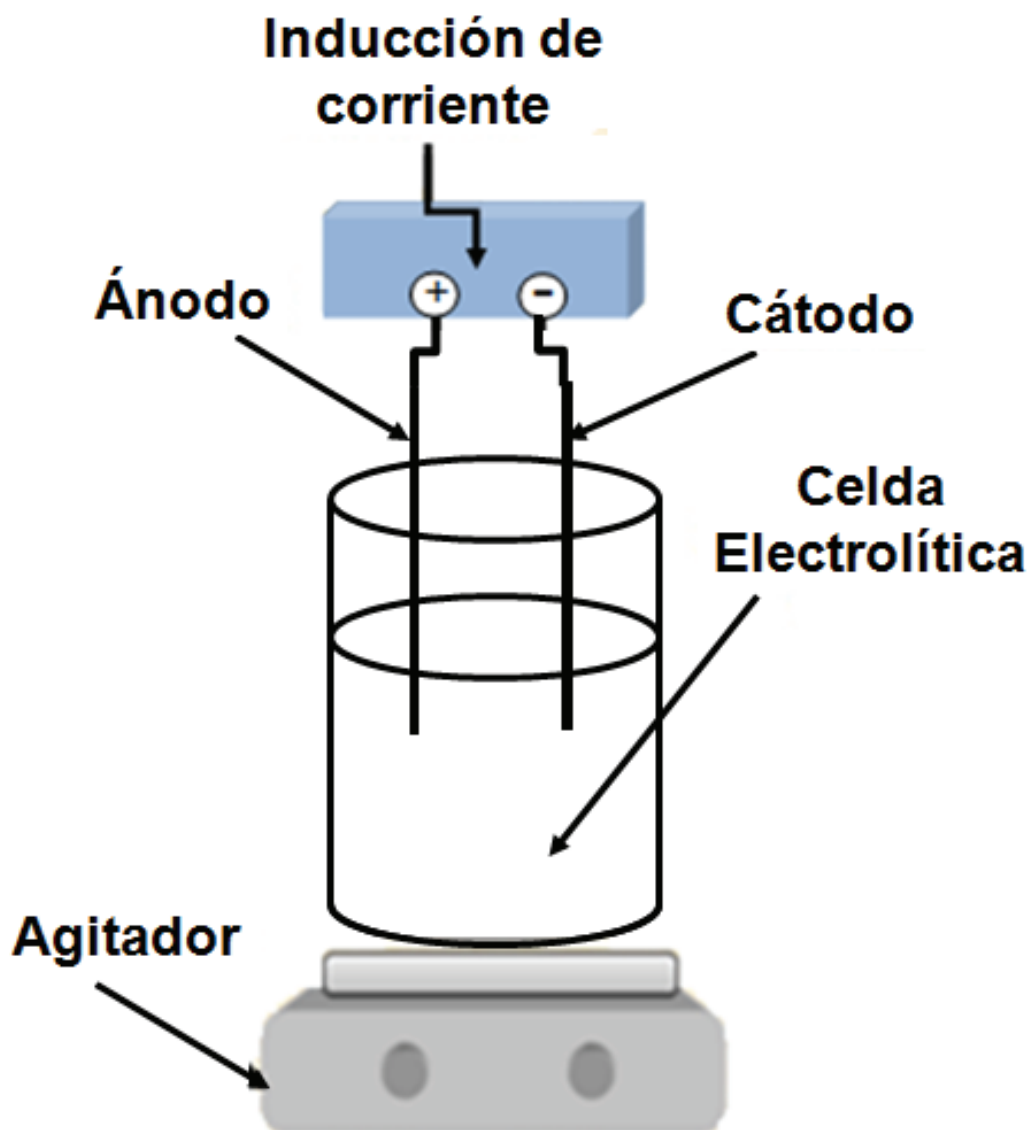


Figura 2.1 Esquema de la celda electroquímica.

#### 2.4. Sistema fotoelectro-Fenton

Los ensayos de degradación con el sistema FEF se llevaron a cabo en una celda electroquímica (Fig.2.1), bajo las mismas condiciones descritas para la OA. Adicionalmente, en estos ensayos el medio de reacción se burbujeó con aire ( $300 \text{ mLmin}^{-1}$ ) durante 45 min, previos a la inducción de corriente, para la saturación del medio con oxígeno. Posteriormente, durante 60 min antes de iniciar la reacción de Fenton, se permitió la electrogeneración de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) alcanzando una concentración máxima de  $18 \text{ mgL}^{-1}$ . La reacción fue iniciada con la adición del  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y empleando una lámpara de luz UV con  $\lambda=254 \text{ nm}$ , dispuesta a 10 cm de la superficie del medio de reacción. La concentración inicial de cada uno de los fármacos fue ajustada a  $50 \text{ mgL}^{-1}$ . Los experimentos con el sistema FEF se desarrollaron de acuerdo a un diseño bifactorial de  $5 \times 3$ , en donde el Factor 1 fue la densidad de corriente, con cinco niveles (8, 16, 24, 32 y  $40 \text{ mAcm}^{-2}$ ), y el Factor 2 fue la concentración de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , con tres niveles (0.1, 0.2 y 0.3 mM). Los ensayos fueron desarrollados por lotes y con agua ultrapura, tomando muestras a intervalos de 30 min, con tres repeticiones para cada uno de los quince tratamientos. Se incluyó un testigo bajo las mismas condiciones de agitación, temperatura y electrolito soporte, pero sin la inducción de corriente, sin la adición de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y sin la luz UV.

#### *2.4. Métodos analíticos*

La degradación de los fármacos fue monitoreada midiendo la absorbancia de la solución con un espectrofotómetro UV/Vis (Cole Parmer modelo 2800, EE.UU.). El escaneo de la absorbancia en las muestras se llevó a cabo en el rango de 400 a 190 nm de longitud de onda. Además, se le dio seguimiento a la concentración del carbono orgánico total (COT)



con un equipo TOC-VSH/CSN (Shimadzu, Japón) para conocer el porcentaje de mineralización de los compuestos.

### *2.5. Métodos estadísticos*

Los resultados obtenidos con los procesos estudiados fueron analizados utilizando un análisis de varianza (ANOVA). Además, un ANOVA de medidas repetidas fue aplicado a los datos obtenidos con las condiciones que presentaron los mayores porcentajes de oxidación. Estos análisis fueron desarrollados utilizando el software STATISTICA Versión 7.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Sistema fotoelectro-Fenton

Los resultados mostraron que, bajo las condiciones estudiadas, la densidad de corriente, la concentración de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y la interacción de ambos factores tuvieron diferencia significativa en el proceso oxidativo ( $p < 0.001$  para los tres casos).

La densidad de corriente presentó una mayor relación directa en el proceso oxidativo, a mayor densidad de corriente, mayor fue la eficiencia de degradación de las moléculas estudiadas (Fig. 3.1). Sin embargo, existe un punto donde la densidad de corriente deja de controlar el proceso, lo cual se debe a que se favorece el desarrollo de reacciones colaterales (ecuaciones 1-3), las cuales interfirieron con el proceso oxidativo (Gutiérrez *et al.*, 2012); la interacción de la densidad de corriente y la concentración de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  se presenta en las densidades 8 y 32  $\text{mA cm}^{-2}$ , en el resto de las densidades no se presenta diferencias significativas (Fig. 3.1). La mejor condición de operación del sistema FEF fue una densidad de corriente de 32  $\text{mA cm}^{-2}$  y 0.01 mM de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , con la que se alcanzó un  $96.9 \pm 1.94\%$  de oxidación (atenuación de la absorbancia). El perfil de oxidación (Fig. 3.2) siguió una cinética de orden cero ( $k = 0.7308 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) en los primeros 120 minutos y posteriormente de primer orden ( $k = 0.0369 \text{ min}^{-1}$ ). Esto se debe a que al principio la concentración de cada fármaco es alta lo que incrementa la probabilidad de que ocurran colisiones entre las moléculas y los radicales libres presentes en el medio de reacción y que, consecuentemente, las reacciones se lleven a cabo rápidamente. Posteriormente, a medida que la reacción avanza y al ir disminuyendo la concentración del fármaco, disminuye la probabilidad de colisión y con ello la velocidad de la reacción, es decir, la velocidad de la reacción se hace dependiente de la concentración de los reactantes.



**Tabla 3.1** Análisis de varianza aplicado a los datos obtenidos de la degradación de fármacos disueltos en A-UP mediante el sistema FEF.

<b>Efecto</b>	<b>SS</b>	<b>GL</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
Densidad de corriente	6258.5	4	1564.6	586.1	<0.001
Concentración de FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	112.5	2	56.3	21.1	<0.001
Densidad de corriente y Concentración de FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	296.4	8	37	19	<0.001
Error	80.1	30	2.7		

*SS: Suma de cuadrados; GL: Grados de libertad; MS: Suma de medias, F: Prueba de Fisher y p: Probabilidad.*

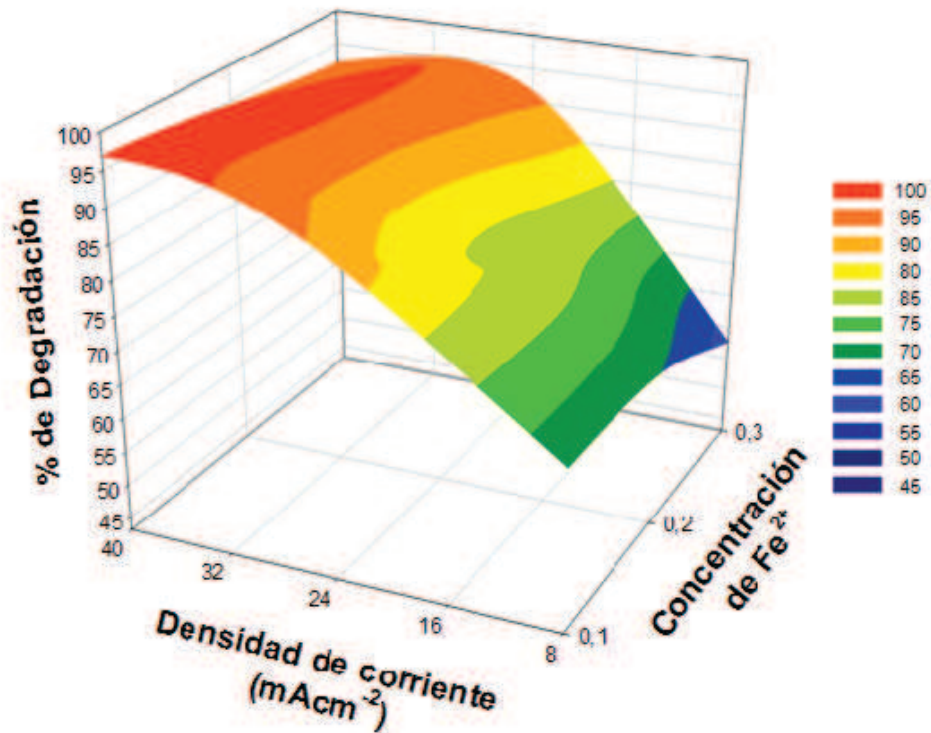


Figura 3.1 Efecto de la densidad de corriente y de la concentración de Fe<sup>2+</sup> sobre la eficiencia de degradación de fármacos mediante el sistema fotoelectro-Fenton.

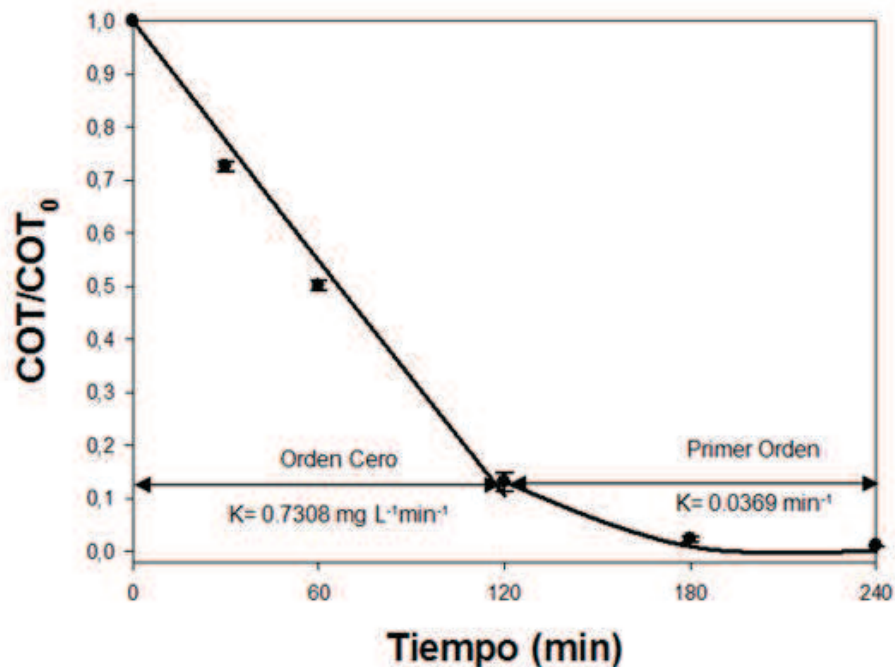
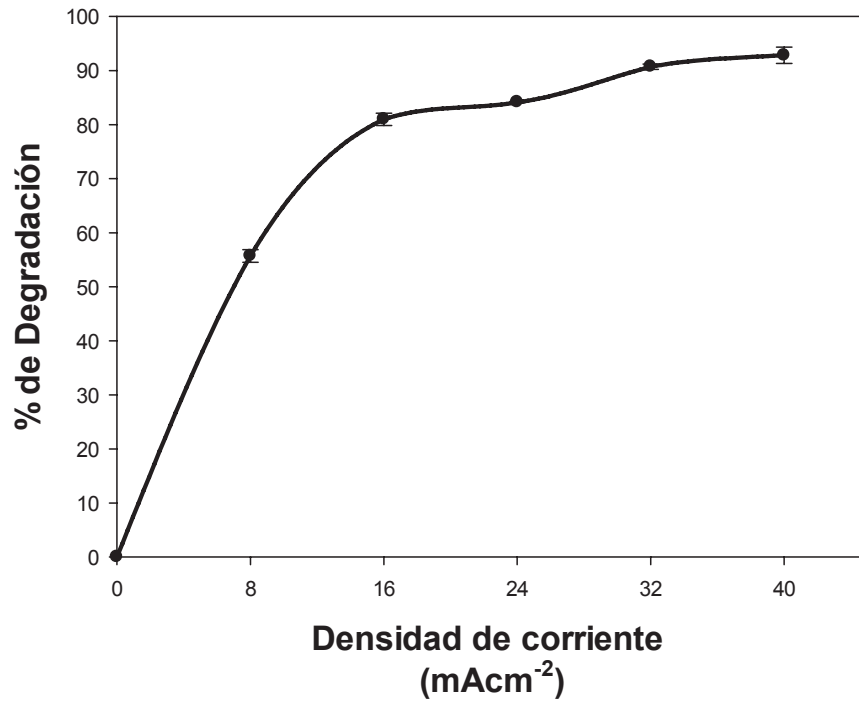


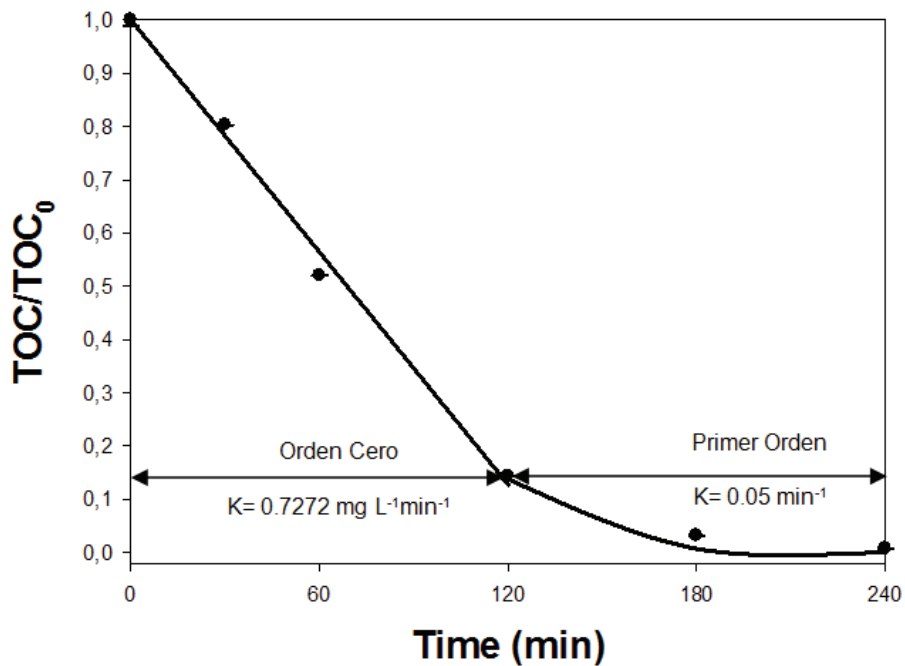
Figura 3.2 Variación de la concentración de carbono orgánico total mediante el sistema fotoelectro-Fenton, mezcla de fármacos disueltos en agua ultrapura. Las barras indican el error estándar.

### 3.2 Oxidación anódica

Al evaluar el efecto de la densidad de corriente sobre la OA de los fármacos, los resultados fueron similares a los obtenidos con el sistema FEF demostrando que, en el rango y con los fármacos estudiados, la eficiencia de degradación aumenta con la densidad de corriente hasta alcanzar un límite (Fig. 3.3). En trabajos previos se identificó a la densidad de corriente como el parámetro operativo que mayor impacto tiene sobre la degradación electroquímica de moléculas orgánicas (Domínguez *et al.*, 2010; González *et al.*, 2010). La eficiencia más alta de OA ( $90.71 \pm 2.12\%$ ) se logró con una densidad de corriente de  $32 \text{ mAcm}^{-2}$ . En los primeros 120 min de reacción, el perfil de oxidación siguió una cinética de orden cero ( $k=0.7272 \text{ mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) y posterior a este tiempo, la cinética observada fue de primer orden ( $k=0.05 \text{ min}^{-1}$ ) (Fig.3.4). Debido a que el  $\cdot\text{OH}$  se encuentra absorbido en la superficie del electrodo, la velocidad de reacción depende de la probabilidad de choque entre la molécula del fármaco con el ánodo, por lo que conforme se reduce la concentración del medicamento se reduce también la velocidad de degradación.



**Figura 3.3** Efecto de la densidad de corriente en la oxidación anódica sobre la eficiencia de degradación de fármacos. Las barras indican el error estándar.



**Figura 3.4** Variación de la concentración de carbono orgánico total con oxidación anódica, mezcla de fármacos disueltos en agua ultrapura. Las barras indican el error estándar.

### *3.3 Efecto de la materia orgánica presente en las matrices acuosas*

A fin de evaluar la eficacia de los PAOs bajo condiciones más cercanas a las reales, se evaluó la aplicación de los procesos FEF y OA para la eliminación de la mezcla de fármacos disueltos en cuatro matrices acuosas (AS, ASUB, AEAE y AEAN) cuyas características fisicoquímicas se muestran en la Tabla 2.1. El análisis de varianza de medidas repetidas realizados a los datos obtenidos con los procesos FEF y OA (Tabla 3.2 y Tabla 3.3 respectivamente) demostraron que, el porcentaje de degradación de la mezcla de fármacos es influenciada por el tipo de matriz en donde se encuentra disuelta, ( $p < 0.001$ ;  $p < 0.001$  en ambos casos). Esta diferencia puede ser atribuida a la presencia de materia orgánica en cada una de las matrices (Fig. 3.5 a y b), esto es congruente con Dong y Rosario-Ortiz en el 2012. Puesto que a mayor presencia de materia orgánica en la matriz mayor porcentaje de degradación se obtuvo. En ambos métodos después de 210 min de tratamiento, en el efluente anaerobio se alcanzó un 98% de remoción de fármacos en tanto que en el agua desionizada la remoción fue de 91%. Esto podría explicarse por la formación adicional de radicales oxidante a partir de la materia orgánica del agua. Dong y Rosario-Ortiz (2012) señalan que los efluentes de aguas residuales pueden producir concentraciones significativas de  $\cdot\text{OH}$  y relativamente altos rendimientos cuánticos de  $\cdot\text{OH}$  formados por efluentes.

**Tabla 3.2** Análisis de varianza de medidas repetidas aplicado a los datos obtenidos de la degradación de fármacos disueltos en las matrices acuosas mediante el sistema fotoelectro-Fenton.

<b>Efecto</b>	<b>SS</b>	<b>GL</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
Matrices	3746.0	4	936.5	80.97	<0.001
Error	69.4	6	11.6		
Tiempo y Matrices	1582.7	24	65.9	28.04	<0.001
Error	84.7	36	2.4		

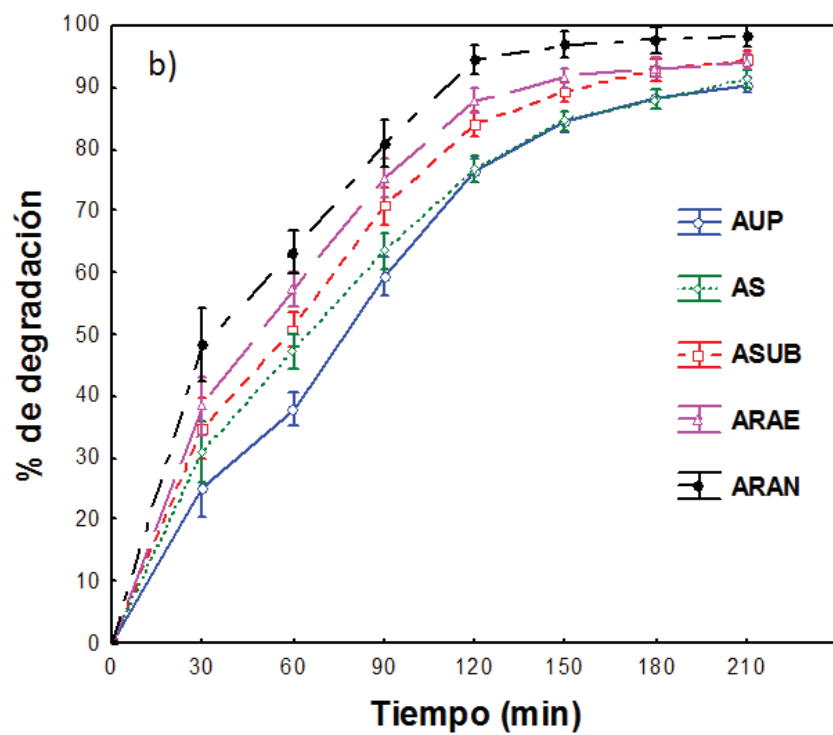
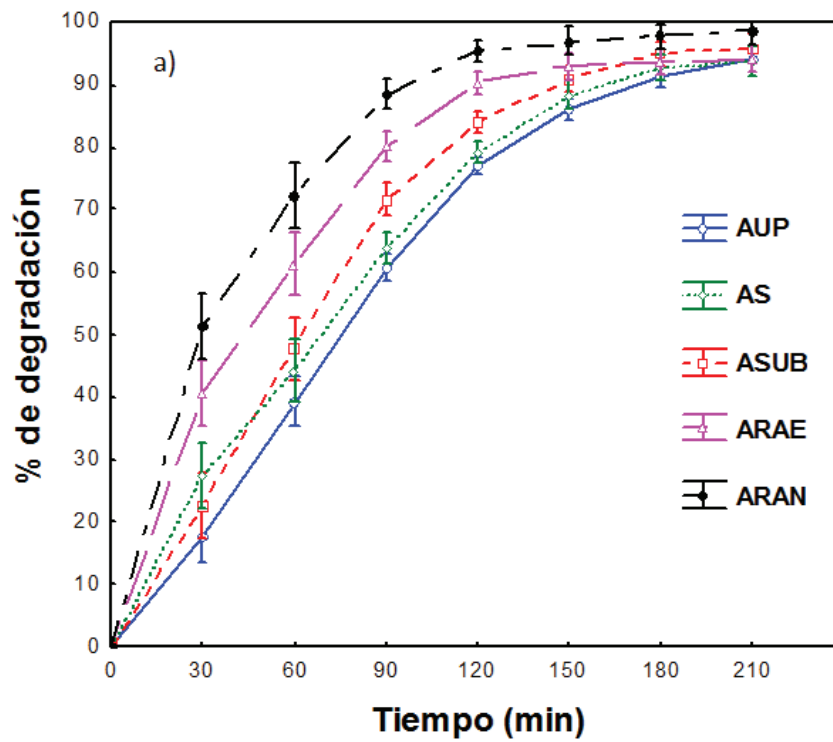
*SS: Suma de cuadrados; GL: Grados de libertad; MS: Suma de medias, F: Prueba de Fisher y p: Probabilidad.*

**Tabla 3.3** Análisis de varianza de medidas repetidas aplicado a los datos obtenidos de la degradación de fármacos disueltos en las matrices mediante oxidación anódica.

<b>Efecto</b>	<b>SS</b>	<b>GL</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>P</b>
Matrices	3060.8	4	765.2	52.57	<0.001
Error	131	9	14.6		
Tiempo y Matrices	520.5	24	21.7	8.47	<0.001
Error	138.3	54	2.6		

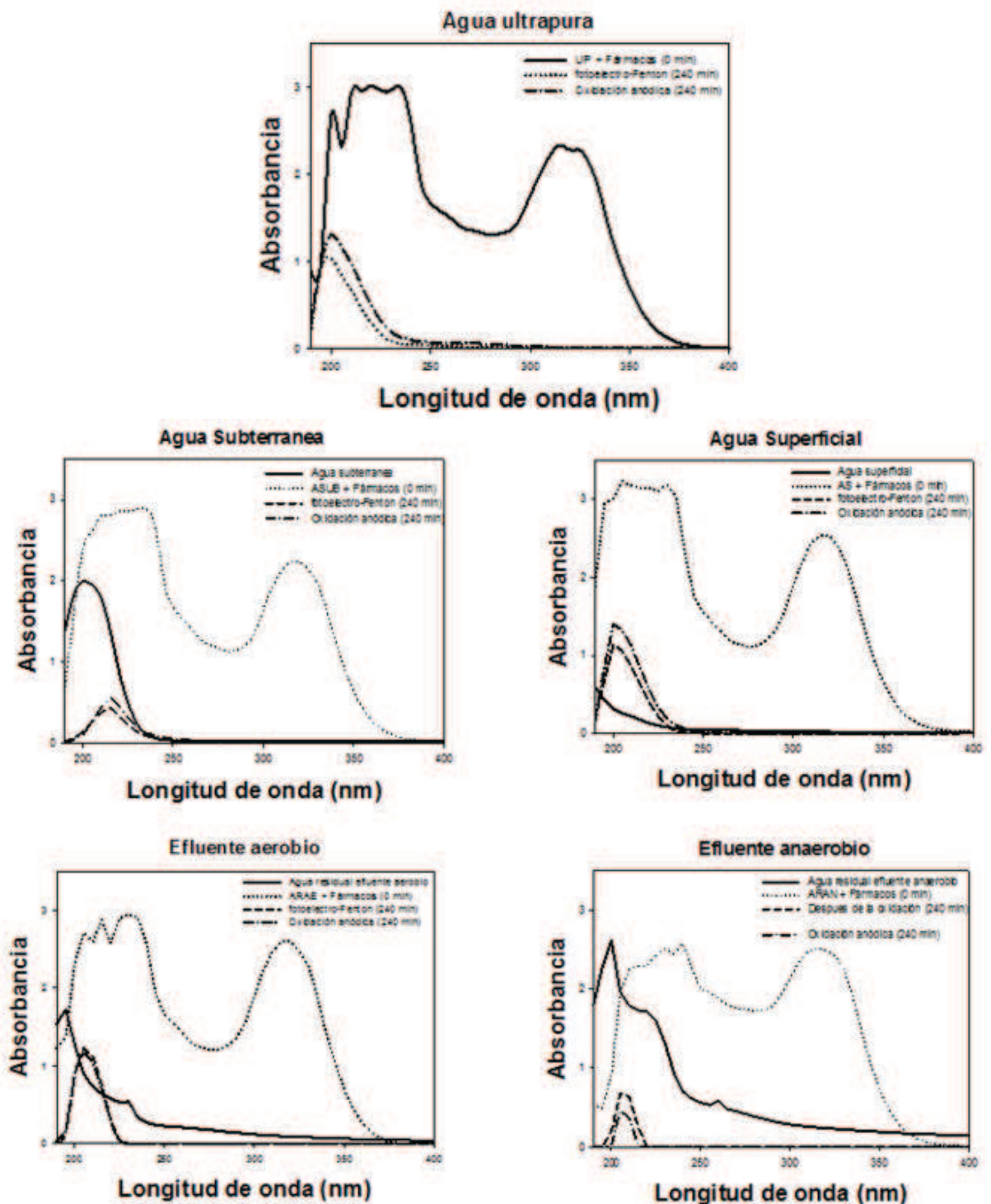
*SS: Suma de cuadrados; GL: Grados de libertad; MS: Suma de medias, F: Prueba de Fisher y p: Probabilidad.*





**Figura 3.5** Degradación de mezcla de fármacos (diclofenaco, ketorolaco y naproxeno) mediante el sistema fotoelectro-Fenton (a) y oxidación anódica (b) en matrices acuosas.

La mezcla de los fármacos disueltos en las diferentes matrices acuosas mostró un espectrograma característico en el rango de 190 a 400 nm (Fig.3.6). Conforme transcurrió la reacción de degradación en cada matriz acuosa, la eliminación de los fármacos y las moléculas orgánicas presentes en las matrices se correlacionaron con la atenuación del espectrograma. Después de los 210 min de oxidación, se observó un pico característico en el rango de 190 a 230 nm en cada una de las matrices. Considerando estos resultados junto con los del carbono orgánico total, se establece que la mezcla de fármacos disueltos en diferentes matrices fue degradada y que el pico característico corresponde muy probable a los residuos no orgánicos presentes en la matriz.



**Figura 3.6** Espectrograma UV/Vis de la mezcla de fármacos (diclofenaco, ketorolaco y naproxeno) disueltos en diferentes matrices acuosas, antes y después del tratamiento con el sistema fotoelectro-Fenton y oxidación anódica. Las líneas representan el promedio de 3 repeticiones.

#### 4. CONCLUSIÓN

Los mayores porcentajes de degradación se observaron con los fármacos disueltos en los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales. La degradación, después de 210 min de reacción, varió en el siguiente orden: efluente anaerobio > efluente aerobio > agua subterránea > agua superficial > agua ultrapura. Estos resultados indican que la materia orgánica presente en las matrices acuosas favorece, no obstaculiza, la degradación de los fármacos y que los procesos FEF y OA son capaces de degradar estos tipos de moléculas.

Durante el proceso de degradación en todas las matrices se observó que en los primeros 120 min el perfil de oxidación siguió una cinética de orden cero y posteriormente una cinética de primer orden hasta finalizar la reacción.

## **5. BIBLIOGRAFIA**

- Achilleos, A., Hapeshi, E., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., Fatta-Kassinos, D., 2010. Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 161(1-2), pp. 53-59.
- APHA,. 1992. Standard Methods for examination of water and wastewater. 18<sup>th</sup> edition, American Public Health Association.
- Benotti, M.J., Trenholm, R.A., Vanderford, B.J., Holady, J.C., Stanford, B., Snyder, S.A., 2009. Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water. *Environmental Science and Technology*, 43(3), pp. 597–603.
- Brillas, E., Garcia-Segura, S., Skoumal, M., Arias, C., 2010. Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*, 79(6), pp.605-612.
- Caliman, F.A., Gavrilescu, M., 2009. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment. *Clean Soil Air Water*, 37(4-5), pp. 277-303.
- Domínguez, J.R., González, T., Palo, P., Sánchez-Martín, J., 2010. Anodic oxidation of ketoprofen on boron-doped diamond (BDD) electrodes. Role of operative parameters. *Chemical Engineering Journal*, 162, pp. 1012–1018.
- Dong, M., Rosario-Ortiz, F., 2012. Photochemical Formation of Hydroxyl Radical from Effluent Organic Matter. *Environmental Science Technology*, 46, pp. 3788–3794.
- Farre, M.J., Franch, M.I., Malato, S., Ayllon, J., Peral, J., Doménech, X., 2005. Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation. *Chemosphere*, 58, pp. 1127–1133.

- Garrido, J.A., Brillas, E., Cabot, P.L., Centellas, F., Arias, C., Rodríguez, R.M., 2007. Mineralization of drugs in aqueous medium by advanced oxidation processes. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25, pp. 19-41.
- García-Araya, J.F., Beltrán, F.J., Aguinaco, A., 2010. Diclofenac removal from water by ozone and photolytic TiO<sub>2</sub> catalyzed processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85(6), pp. 798-804.
- García-Segura, S., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Cabot, P.L., Centellas, F., Arias, C., Brillas, E., 2012. Mineralization of flumequine in acidic medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Water research*, 46, pp. 2067-2076.
- González, T., Domínguez, J., Palo, P. and Sanchez-Matín, J., 2010. Conductive-diamond electrochemical advanced oxidation of naproxen in aqueous solution: optimizing the process. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86(1), pp. 121-127.
- Gutiérrez, R.F., 2012. Eficiencia de sistemas avanzados de oxidación acoplados para la degradación de bifenilos policlorados. Tesis de Doctorado, El Colegio de la Frontera Sur, pp: 1-95.
- Huang, C.P., Dong, Ch., Tang, Z., 1993. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, 13(5-7), pp. 361-377.
- Isarain-Chávez, E., Rodríguez, R.M., Cabot, P.L., Centellas F, Arias, C., Garrido, J.A., Brillas, E., 2011. Degradation of pharmaceutical beta-blockers by electrochemical advanced oxidation processes using a flow plant with a solar compound parabolic collector. *Water research*, 45, pp. 4119-4130.
- Jones, O.A., Lester, J.N., Voulvoulis, N., 2005. Pharmaceuticals: A threat to drinking water?. *Trends in Biotechnology*, 23(4), pp. 163-167.

- Kassinis, D., Varanva, N., Michael, C., Piera, P., 2009. Homogenous oxidation of aqueous solutions of atrazine and fenitrothion through dark and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, 74, pp. 866–872.
- Klamerth, N., Rizzo, L., Malato S, Maldonado, M.I., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., 2010. Degradation of fifteen emerging contaminants at micrograms L(-1) initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Research*, 44(2), pp. 545-554.
- Lanzky, P., Halling-Sorensen, B., 1997. The toxic effect of the antibiotic metronidazole on aquatic organisms. *Chemosphere*, 35(11), pp. 2553-2561.
- Lapertot, M., Ebrahimi, S., Dazio, S., Rubinelli, A., Pulgarin, C., 2007. Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186, pp. 34–40.
- Letzel, M., Metzner, G., Letzel, T., 2009. Exposure assessment of the pharmaceutical diclofenac based on long-term measurements of the aquatic input. *Environment International*, 35(1), pp. 363-368.
- Malato, S., Blanco, J., Alarcón, D.C., Maldonado, M.I., Fernández-Ibáñez, P., Gernjak, W., 2007. Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today*, 122, pp. 137–149.
- Menapace, H.M., Diaz, N., Weiss, S., 2008. Electrochemical treatment of pharmaceutical wastewater by combining anodic oxidation with ozonation . *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 43(8), pp. 961-968.
- Mendez-Arriaga, F., Esplugas, S., Giménez, J., 2008. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO<sub>2</sub> and simulated solar irradiation. *Water research*, 42(3), pp. 585-594.

- Migliore, L., Civitareale, C., Brambilla, G., Di-Delupis, G.D., 1997. Toxicity of several important agricultural antibiotics to *Artemia*. *Water Research*, 31(7), pp. 1801-1806.
- Mompelat, S., Le-Bot, B., Thomas, O., 2009. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environment International*, 35(5), pp. 803-814.
- Muruganathana, M., Lathaa, S.S., Bhaskar, G., Yoshihara, S., 2010. Anodic oxidation of ketoprofen—Anti-inflammatory drug using boron doped diamond and platinum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 180, pp. 753–758.
- Packer, J.L., Werner, J.J., Latch, D.E., McNeill, K., Arnold, W.A., 2003. Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibric acid, and ibuprofen. *Aquatic Sciences*, 65(4), pp. 342-351.
- Pereira, V.J., Linen, K.G., Weinberg, H.S., 2007. Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. *Water Research*, 41(19), pp. 4413-4423.
- Pérez-Estrada, L.A., Malato, S., Gernjak, W., Agüera, A., Thurman, E.M., Ferrer, I., Fernández-Alba, A.R., 2005. Photo-Fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway. *Environmental Science and Technology* 39(21), pp. 8300–8306.
- Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.J., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N., 2002. Removal of Pharmaceuticals during Drinking Water Treatment. *Environmental Science and Technology*, 36(17), pp. 3855-3863.



- Tixier, C., Singer, H.P., Oellers, S., Müller, S.R., 2003. Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. *Environmental Science and Technology*, 37(6), pp. 1061–1068.
- Sirés, I., Arias, C., Cabot, P.L., Centellas, F., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Brillas, E., 2007. Degradation of clofibric acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Chemosphere*, 66, pp. 1660–1669.
- Sires, I., Brillas, E., 2012. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environment International*, 40, pp. 212-229.
- Stackelberg, P.E., Furlong, E.T., Meyer M.T., Zaugg, S.D., Henderson, A.K., Reissman, D.B., 2004. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-watertreatment plant. *Science of the Total Environment*, 329(1-3), pp. 99–113.
- Vedenyapina, M.D., Strel'tsova, E.D., Davshan, N.A., Vedenyapin, A.A., 2011. Study of the Electrochemical Degradation of Diclofenac on a Boron-Doped Diamond Electrode by UV Spectroscopy. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 84(2), pp. 204–207.
- Yuan, F., Hu, C., Hu, X., Qu, J., Yang, M., 2009. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research*, 43(6), pp. 1766-1774
- Zhao, X., Hou, Y., Liu, H., Qiang, Z., Qu, J., 2009. Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism. *Electrochimica Acta*, 54(17), pp. 4172-4179.
- Zhou, X.F., Daí, C.M., Zhang, Y.L., Surampalli, R., Zhang, T., 2010. A Preliminary Study on the Occurrence and Be-havior of Carbamazepine (CBZ) in Aquatic Environment of

Yangtze River Delta, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 173(1-4), pp. 45-53.

**AMENHO**

# International Journal of Environmental Science and Technology

## Electrochemical oxidation of pharmaceuticals (diclofenac, ketorolac and naproxen) in different aqueous matrices

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Full Title:	Electrochemical oxidation of pharmaceuticals (diclofenac, ketorolac and naproxen) in different aqueous matrices
Short Title:	Electrochemical oxidation of pharmaceuticals
Article Type:	Original Paper
Keywords:	Anodic oxidation; Boron-doped diamond electrodes; Effluent organic matter; Micro-pollutants; Photoelectro-Fenton
Corresponding Author:	Ricardo Bello-Mendoza, Ph.D. El Colegio de la Frontera Sur Tapachula, Chiapas MEXICO
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	El Colegio de la Frontera Sur
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	Rosbi Cruz-Ornelas, B.Sc.
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	Rosbi Cruz-Ornelas, B.Sc. Rubén Fernando Gutiérrez-Hernández, Ph.D. Ricardo Alberto Castro-Chan, M.Sc. Ricardo Bello-Mendoza, Ph.D.
Order of Authors Secondary Information:	

<p>Abstract:</p>	<p>Pharmaceuticals have been found to be widely spread in water bodies around the world potentially affecting aquatic fauna, therefore the need to develop methods capable of removing these micro-pollutants from water. In this study, we evaluated the efficiency of anodic oxidation (AO) and the photoelectro-Fenton process (PEF) to degrade a mixture of three commonly used non-steroidal anti-inflammatory drugs: diclofenac, ketorolac and naproxen. We put particular attention on assessing the effect of the aqueous matrix, in which pharmaceuticals were dissolved, on oxidation efficiency. For this, we chose five different aqueous matrices with distinct organic content: ultrapure water, groundwater, surface water and two biologically-treated (aerobic and anaerobic) sewage effluents. Degradation was carried out in a 50-mL non-divided electrolytic cell using Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as electrolyte. Boron-doped diamond (BDD) electrodes were used as both anode and cathode. 0.1mM of FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O and UV light at 254 nm were used during the photoelectro-Fenton process. The initial concentration of each pharmaceutical drug in the reaction medium was 50 mg/L. We observed the highest degradation level (&gt;90%) with both oxidation methods when applying a 32 mA/cm<sup>2</sup> current density. The organic content of the aqueous matrix positively influenced the performance of the oxidation processes. The highest oxidation efficiencies (95% for AO and 98% for PEF) were observed when the pharmaceuticals mixture was dissolved in anaerobically-treated sewage effluent. The obtained results demonstrated that both processes effectively degrade the mixture of pharmaceuticals in the studied matrices and that organic matter present in the aqueous matrix favours the degradation process.</p>
<p>Suggested Reviewers:</p>	<p>Fuat Ozyonar, Ph.D. Cumhuriyet University, Turkey fozyonar@cumhuriyet.edu.tr</p>

Dr. Ozyonar works in the field of electrochemical treatment of wastewater and recently published a paper in Int J Environ Sci Technol.

Ajay Bansal, Ph.D.

National Institute of Technology Jalandhar

bansala@nitj.ac.in

Dr. Bansal research involves the use of photocatalytic processes for the treatment of wastewater. He recently published a paper on this subject in Int J Environ Sci Technol.

**Electrochemical oxidation of pharmaceuticals (diclofenac, ketorolac and naproxen) in  
different aqueous matrices**

R. Cruz-Ornelas<sup>1</sup>, R.F. Gutiérrez-Hernández<sup>2</sup>, R.A. Castro-Chan<sup>1</sup>, R. Bello-Mendoza<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Biotecnología Ambiental y Agroecológica, El Colegio de la Frontera Sur,  
Carretera Antiguo Aeropuerto Km. 2.5, 30700 Tapachula, Chiapas, Mexico.

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Tapachula,  
Carretera a Puerto Madero Km. 2.0, 30700 Tapachula, Chiapas, Mexico.

\*Corresponding author. e-mail: [rbello@ecosur.mx](mailto:rbello@ecosur.mx); tel.: +52 (962) 6289800; Fax: +52 (962)  
6289806

1     **Abstract**

2     Pharmaceuticals have been found to be widely spread in water bodies around the world  
3  
4     potentially affecting aquatic fauna, therefore the need to develop methods capable of  
5  
6     removing these micro-pollutants from water. In this study, we evaluated the efficiency of  
7  
8     anodic oxidation (AO) and the photoelectro-Fenton process (PEF) to degrade a mixture of  
9  
10    anodic oxidation (AO) and the photoelectro-Fenton process (PEF) to degrade a mixture of  
11  
12    three commonly used non-steroidal anti-inflammatory drugs: diclofenac, ketorolac and  
13  
14    naproxen. We put particular attention on assessing the effect of the aqueous matrix, in which  
15  
16    pharmaceuticals were dissolved, on oxidation efficiency. For this, we chose five different  
17  
18    aqueous matrices with distinct organic content: ultrapure water, groundwater, surface water  
19  
20    and two biologically-treated (aerobic and anaerobic) sewage effluents. Degradation was  
21  
22    carried out in a 50-mL non-divided electrolytic cell using Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as electrolyte. Boron-  
23  
24    doped diamond (BDD) electrodes were used as both anode and cathode. 0.1mM of  
25  
26    FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O and UV light at 254 nm were used during the photoelectro-Fenton process. The  
27  
28    initial concentration of each pharmaceutical drug in the reaction medium was 50 mg/L. We  
29  
30    observed the highest degradation level (>90%) with both oxidation methods when applying a  
31  
32    32 mA/cm<sup>2</sup> current density. The organic content of the aqueous matrix positively influenced  
33  
34    the performance of the oxidation processes. The highest oxidation efficiencies (95% for AO  
35  
36    and 98% for PEF) were observed when the pharmaceuticals mixture was dissolved in  
37  
38    anaerobically-treated sewage effluent. The obtained results demonstrated that both processes  
39  
40    effectively degrade the mixture of pharmaceuticals in the studied matrices and that organic  
41  
42    matter present in the aqueous matrix favours the degradation process.  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52

53    **Key words:** Anodic oxidation; Boron-doped diamond electrodes; Effluent organic matter;  
54  
55    Micro-pollutants; Photoelectro-Fenton.  
56  
57

58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

## 1 Introduction

2 During the last decade pharmaceutical drugs have become widespread in the aquatic  
3 environment and have been detected in aquifers (Stackelberg et al. 2004), surface water  
4 (Tixier et al. 2003) and drinking water (Benotti et al. 2009). The presence of these micro-  
5 pollutants has attracted significant attention due to their potential impact on aquatic  
6 organisms, even at low concentration levels (Mompelat et al. 2009; Letzel et al. 2009; Zhou  
7 et al. 2010). Some pharmaceuticals exhibit high levels of persistence, low biodegradability  
8 and a tendency to bio-accumulate due to their continuous input into the environment  
9 (Caliman and Gavrilescu 2009). These pollutants are often found in aquatic environments  
10 forming complex mixtures that can have toxic effects on algae and invertebrates, damage the  
11 endocrine system of fish or favour the development of resistant strains of microorganisms  
12 (Lanzky and Detención-Sorensen 1997; Migliore et al. 1997). Furthermore, recent studies  
13 have found that conventional sewage treatment systems, based mainly on the use of  
14 microorganisms, are inadequate in effectively destroying these types of organic compounds,  
15 due to their complex molecular structure and the low concentrations in which they are found  
16 (Stackelberg et al. 2004; Jones et al. 2005). Consequently, some pharmaceutical drugs are not  
17 entirely eliminated at sewage treatment plants. In some cases, the percentage of compounds  
18 that are eliminated is less than 15% (Ternes et al. 2002). This situation emphasizes the need  
19 to generate methods capable of degrading these types of compounds more efficiently.

20 Advanced oxidation processes (AOPs) are viable alternatives for the treatment of a wide-  
21 range group of molecules such as pharmaceuticals. AOPs are based on the *in situ* production  
22 of the hydroxyl radical ( $\cdot\text{OH}$ ) as the main oxidant.  $\cdot\text{OH}$  is the second strongest oxidant agent  
23 known, only after fluoride. It has a high standard reduction potential ( $E^\circ = 2.8 \text{ V}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ),  
24 therefore is capable of indiscriminately reacting with the majority of organic compounds by  
25 means of hydroxylation or dehydrogenation until reaching total mineralization. This



1 technology can be chemical, photochemical, photo-catalytic and electrochemical (Huang et  
2 al. 1993; Sires and Brillas 2012). In recent years, the degradation of a large number of  
3 molecules has been studied using diverse oxidative photo-assisted processes such as  
4 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Pereira et al. 2007; Yuan et al. 2009), O<sub>3</sub>/UV (García-Araya et al. 2010) and  
5 TiO<sub>2</sub>/UV (Mendez-Arriaga et al. 2008; Achilleos et al. 2010) systems. Another process that  
6 has been utilised is direct photolysis with UV light (Packer et al. 2003) as well as the Fenton  
7 and photo-Fenton systems (Pérez-Estrada et al. 2005; Klammerth et al. 2010). Advanced  
8 electrochemical oxidation processes have also been applied in the degradation of  
9 pharmaceutical substances. Part of these studies have been devoted to the evaluation of the  
10 electro-Fenton and photoelectro-Fenton (PEF) systems (Garrido et al. 2007; Sires et al. 2007;  
11 Isarain-Chavéz et al. 2011; García-Segura et al. 2012), and anodic oxidation (AO) (Hannes et  
12 al. 2008; Zhao et al. 2009; Brillas et al. 2010; Domínguez et al. 2010; Muruganathan et al.  
13 2010; Gonzales et al. 2011; Vedenyapina et al. 2011). Pharmaceutical products that have  
14 been treated by advanced oxidation processes include diclofenac, paracetamol, ketorolac,  
15 naproxen, clofibric acid, and ketoprofen amongst others.

16 Most of these studies have evaluated the degradation of single pharmaceuticals in  
17 solutions prepared in high purity water and at initial concentrations in the region of µg/L.  
18 These experimental conditions do not reflect those found in real natural water and municipal  
19 sewage (Farre et al. 2005; Lapertot et al. 2007; Kassinos et al. 2009; Malato et al. 2007).  
20 Thus, the aim of this study was to evaluate the efficiency of the PEF and AO processes in  
21 degrading a mixture of non-steroidal anti-inflammatory drugs (diclofenac, ketorolac and  
22 naproxen; Fig. 1), dissolved (50 mg/L each) in various aqueous matrices: ultra-pure water  
23 (UPW), groundwater (GROW), surface water (SW) and two sewage treatment plant (STP)  
24 effluents treated with aerobic (AER) and anaerobic (ANR) biological methods.

## 1 **Materials and methods**

### 3 Reagents and water samples

4 Sodium sulphate ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) and sulphuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) were acquired from Sigma-Aldrich  
5 (Mexico City). Perchloric acid ( $\text{HClO}_4$ ) and ferrous sulphate heptahydrate ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )  
6 were supplied by J.T. Baker (Mexico City). All chemicals used were analytical grade.  
7 Diclofenac (Diclofenac, Son's), ketorolac (Ketorolac, Amsa) and naproxen (Flanax<sup>T.M.</sup>,  
8 Bayer) were obtained locally.

9 Ultra-pure water was prepared from tap water by means of distillation and deionisation,  
10 surface water was sampled from the Coatán River in Tapachula (Chiapas, Mexico),  
11 groundwater was obtained from a deep well at ECOSUR campus and biologically (anaerobic  
12 and anaerobic-aerobic) treated sewage was taken from a municipal sewage treatment plant  
13 (STP) in the city of Tapachula (Chiapas, Mexico). The water samples were filtered using 0.45  
14  $\mu\text{m}$  filters and stored at  $<4^\circ\text{C}$ .

### 16 Anodic oxidation

17 Degradation assays were carried out in batch mode in an undivided electrolytic cell (Fig. 2)  
18 with a reaction volume of 50 mL, using  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [0.05M with pH adjusted to 3 with  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
19 (20% v/v)] as electrolytic support. Two parallel (2 cm separation) boron-doped diamond  
20 (BDD) plates (2.5 cm x 2.5 cm) were used as working and counter electrodes. The initial  
21 concentration of each pharmaceutical in the reaction medium was adjusted to 50 mg/L. The  
22 reaction medium was constantly agitated at 850 rpm. After 15 min agitation and once the  
23 medium was homogenous, electrical current induction commenced using a DRP-303D  
24 (Digital, Mexico) power supply. Initially, tests were conducted in ultrapure water to identify  
25 an adequate current density at which to perform all AO experiments. Five levels of current

1 density were evaluated (8, 16, 24, 32 and 40 mA/cm<sup>2</sup>). Each treatment was assayed with three  
2 repetitions and a control was carried out under the same conditions of agitation, temperature,  
3 and supporting electrolyte, but without current induction. During assays, samples were taken  
4 at 30-min intervals for analysis.

### 6 Photoelectro-Fenton system

7 The degradation assays using the PEF system were conducted in an electrochemical cell (Fig.  
8 2) under conditions similar to those for AO. However, in this case and previous to current  
9 induction, the reaction medium was bubbled with air (300 mL/min) for 45 min, in order to  
10 saturate the medium with oxygen. Subsequently, hydrogen peroxide was electrogenerated by  
11 electrical current induction into the medium, reaching a maximum concentration of 18 mg/L.  
12 The Fenton reaction was initiated with the addition of FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O and UV light ( $\lambda=254$  nm)  
13 irradiation at a 10-cm distance from the reaction medium surface. The initial concentration of  
14 each pharmaceutical was adjusted to 50 mg/L. PEF experiments were performed in  
15 accordance to a 5x3 bifactorial design, where factor 1 was the current density with five levels  
16 (8, 16, 24, 32 and 40 mA/cm<sup>2</sup>) and factor 2 was the concentration of FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O with three  
17 levels (0.1, 0.2 and 0.3 mM). The assays were developed with ultrapure water with three  
18 repetitions for each of the fifteen treatments. A control was included which was subject to the  
19 same agitation, temperature and supporting electrolyte conditions but with no current  
20 induction, addition of FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O or UV light irradiation. During all tests, samples were  
21 taken at 30-min intervals for analysis.

### 23 Analytical methods

24 The physicochemical characteristics of the water samples (Table 1) were determined in  
25 accordance to standard methods (APHA, 1992). The degradation of pharmaceutical drugs and

1 background matrix compounds, was monitored by measuring solution absorbance with a UV-  
2 Vis spectrophotometer (Cole Parmer model 2800, USA). Absorbance scanning of the  
3 samples was conducted within a wavelength range of 400 to 190 nm. Total organic carbon  
4 (TOC) was monitored using a TOC-VSH/CSN analyser (Shimadzu, Japan), following the  
5 manufacturer's instructions.

## 7 Statistical methods

8 Experimental data was subject to an analysis of variance with a significance level ( $\alpha$ ) of 0.05.  
9 A repeated measures analysis was applied to data obtained with the conditions that led to the  
10 highest percentages of oxidation. These analyses were performed using the STATISTICA  
11 software Version 7.

## 13 Results and discussion

### 15 Photoelectro-Fenton system

16 Current density,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  concentration and the interaction between these two factors  
17 controlled the oxidative process under the conditions studied ( $p < 0.001$  in all three cases;  
18 Table 2). Current density had a higher positive effect over the oxidative process: the higher  
19 the current density, the greater the degradation efficiency (Fig. 3). However, there is a  
20 threshold whereby current density stops controlling the process as a result of conditions  
21 favouring the development of collateral reactions that interfere with degradation (equations 1-  
22 3). Therefore, the best results with the PEF system were obtained with a current density of 32  
23  $\text{mA}/\text{cm}^2$  and 0.01mM of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , permitting  $96.9 \pm 1.94\%$  oxidation (attenuation of  
24 absorbance). The mineralisation profile (Fig. 4) followed zero-order kinetics ( $k=0.7308$   
25  $\text{mg}/\text{L}/\text{min}$ ) during the first 120 min of reaction, and first-order kinetics ( $k=0.0369$  1/min) in

1 the latter part of the process. This change in kinetics is related to the decline in the  
2 concentration of organic molecules during the oxidation process. Initially, there is a high  
3 concentration of pharmaceuticals in the reaction medium and accordingly the probability of  
4 collision between molecules and free radicals is high, thus making reactions to occur at a fast  
5 rate. As the reaction proceeds, the concentration of the pharmaceuticals decreases and  
6 consequently the probability of collisions lowers, causing reaction velocity to slow down. In  
7 other words, reaction velocity becomes dependent on reactant concentration.



## 12 Anodic oxidation

13 When evaluating the effect of current density on the AO of the pharmaceutical drugs, the  
14 results were similar to those obtained with the PEF process. This again demonstrated that,  
15 within the conditions evaluated, degradation efficiency increases with current density until a  
16 particular limit is reached (32 mA/cm<sup>2</sup> in this case; Fig. 5). In previous research, current  
17 intensity was identified as the operative parameter that has the highest impact on  
18 electrochemical degradation of organic molecules (Domínguez et al. 2010; González et al.  
19 2010). Here the highest AO efficiency (90.71±2.12%) was achieved with 32 mA/cm<sup>2</sup> current  
20 density. During the initial 120 min of the reaction, the mineralisation profile (Fig. 6) followed  
21 zero-order kinetics ( $k=0.7272 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) and subsequently first-order kinetics ( $k=0.05$   
22  $\text{min}^{-1}$ ). Since  $\cdot\text{OH}$  are absorbed onto the electrode surface, reaction velocity depends on the  
23 frequency of collision between the organic molecules and the anode. Consequently, as the  
24 concentration of organic molecules declines, the degradation velocity also slows down.

## 1 Effect of matrix organic matter content on oxidation efficiency

2 The four natural water and wastewater samples collected for this study had different  
3 physicochemical characteristics (Table 1). Conductivity was higher in the biologically treated  
4 sewage effluents due to the usually high contents of salts in domestic sewage. This is also  
5 reflected in the higher alkalinity of these two effluents. Turbidity, solids concentration and  
6 organic matter content were also considerably higher in the sewage effluents, particularly in  
7 that of the anaerobic reactor due to the partial treatment of domestic sewage at that stage of  
8 the process. Accordingly, the lowest level of dissolved oxygen corresponded to the anaerobic  
9 effluent.

10 The physicochemical characteristics of the aqueous matrix in which the pharmaceuticals  
11 were dissolved, played an important part in the performance of the electrochemical oxidation  
12 processes studied. The efficiency of degradation, as assessed by the attenuation in UV  
13 absorbance, increased with time in all five aqueous matrices but at a different rate and to a  
14 different extent, regardless of the oxidation method applied (Fig. 7). The general trend  
15 observed was that degradation occurred at a faster rate as background organic content in the  
16 aqueous matrix increased. Accordingly, after 120 min reaction, final degradation efficiencies  
17 were in the following order: ultrapure water (91%) < surface water (92%) < groundwater  
18 (94%) < aerobic effluent (95%) < anaerobic effluent (98%). The analysis of variance for  
19 repeated measures performed on degradation efficiency data, confirmed that the degree of  
20 oxidation achieved by the two AOPs was significantly influenced by type of matrix ( $p < 0.001$ ,  
21 Tables 3 and 4).

22 Even though pharmaceutical concentrations were not specifically measured, UV  
23 spectrograms of pharmaceuticals aqueous solutions showed a distinctive pattern before  
24 treatment and a remarkable attenuation in UV absorbance after oxidation was completed (Fig.  
25 8). UV absorbance was completely attenuated in the 250-400 nm wavelength range after

1 oxidation treatment and only small peaks remained in the 210-230 nm range. This, along with  
2 the observed reduction in TOC content, led to think that pharmaceuticals were effectively  
3 degraded by both AOPs. This view is supported by recent findings by Rosario-Ortiz et al.  
4 (2010), who reported that the removal of pharmaceuticals in wastewater, measured by LC-  
5 MS, was correlated with reductions in UV absorbance at 254 nm, suggesting this could be  
6 used as a surrogate to assess pharmaceutical removal efficiency during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment.

7 Initial UV spectrograms of water samples (Fig. 8) appeared to correlate with other water  
8 quality parameters (Table 1). For example, absorbance curve area was the lowest for the  
9 surface water sample, which also presented the lowest conductivity and alkalinity as well as a  
10 very low dissolved solids and organic carbon content. Conversely, the largest curve area was  
11 observed in the anaerobic sewage effluent which also showed the highest alkalinity, dissolved  
12 solids and TOC concentrations. Pharmaceutical residues are likely to have been already  
13 present in the treated sewage effluents; however, UV spectrograms showed an important  
14 increase in absorbance curve area once the pharmaceutical mixture was spiked in all water  
15 samples. UV spectrograms were very similar in all spiked aqueous matrices, suggesting that  
16 the pharmaceuticals mixture added represented most of the chemical content at the beginning  
17 of oxidation experiments. After electrochemical oxidation took place, UV absorbance  
18 decreased to a great extent in all water samples, particularly in the anaerobically-treated  
19 sewage effluent, as has been discussed before.

20 Previous studies have shown that organic matter in STP effluents can act as scavengers  
21 of the hydroxyl radical thus hindering the degradation of the target compounds by AOPs  
22 (Dong et al. 2010; Rosario-Ortiz et al. 2010). However, our findings suggest that organic  
23 matter actually favours the oxidation of the pharmaceuticals and background organic  
24 compounds. This might be the result of hydroxyl radicals being formed from effluent organic  
25 matter by photochemical reactions, as has been recently reported by Dong and Rosario-Ortiz

1 (2012). If this were the case, effluent organic matter would act as  $\cdot\text{OH}$  precursor rather than  
2 scavenger thus increasing degradation efficiencies. In addition to this, it has been found that  
3 the reactivity of effluent organic matter, besides its concentration, play an important role. The  
4 reactivity of organic matter increases with a decrease in apparent molecular weight (Dong et  
5 al 2010). Following this reasoning, the high oxidation efficiencies found in the anaerobically-  
6 treated effluent could be explained not only by its higher concentration of effluent organic  
7 matter but also by a higher reactivity, since low molecular weight, soluble microbial products  
8 are a major component of the organic matter in this effluent.

## 10 **Conclusion**

11 The physicochemical characteristics of the aqueous matrix in which pharmaceuticals are  
12 found, in particular its organic matter contents, can have a significant effect on the rate and  
13 extent of oxidation by AOPs. The highest level of degradation of a pharmaceuticals mixture  
14 (diclofenac, ketorolac and naproxen) was observed when these were dissolved in effluents  
15 from a municipal sewage treatment plant. Our results have demonstrated that anodic  
16 oxidation and the photoelectron-Fenton processes are capable of degrading these molecules  
17 in all aqueous matrices studied. They also suggest that rather than acting as an obstacle,  
18 organic matter present in the aqueous matrices actually favours the degradation of  
19 pharmaceuticals. Further research is needed to clarify the mechanisms by which this occurs.

## 21 **Acknowledgements**

22 The authors gratefully acknowledge the scholarship granted to R. Cruz-Ornelas by the  
23 National Council of Science and Technology of Mexico (CONACyT).

## 25 **References**



- 1 Achilleos A, Hapeshi E, Xekoukoulotakis NP, Mantzavinos D, Fatta-Kassinos D (2010)  
2 Factors affecting diclofenac decomposition in water by UV-A/TiO<sub>2</sub>. Chem Eng J 161(1-  
3 2):53-59  
4  
5  
6  
7 APHA (1992) Standard methods for examination of water and wastewater, 18<sup>th</sup> edn.  
8  
9 American Public Health Association, Washington, DC  
10  
11  
12 Benotti MJ, Trenholm RA, Vanderford BJ, Holady JC, Stanford B, Snyder SA (2009)  
13  
14 Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. Environ  
15  
16 Sci Technol 43(3):597–603  
17  
18  
19 Brillas E, Garcia-Segura S, Skoumal M, Arias C (2010) Electrochemical incineration of  
20  
21 diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped  
22  
23 diamond anodes. Chemosphere 79(6):605-612  
24  
25  
26 Caliman FA, Gavrilesco M (2009) Pharmaceuticals, personal care products and endocrine  
27  
28 disrupting agents in the environment. Clean Soil Air Water 37(4-5):277-303  
29  
30  
31 Domínguez JR, González T, Palo P, Sánchez-Martín J (2010) Anodic oxidation of ketoprofen  
32  
33 on boron-doped diamond (BDD) electrodes, role of operative parameters. Chem Eng J  
34  
35 162:1012–1018  
36  
37  
38 Dong MM, Mezyk SP, Rosario-Ortiz FF (2010) Reactivity of effluent organic matter (EfOM)  
39  
40 with hydroxyl radical as a function of molecular weight. Environ Sci Technol 44: 5714-  
41  
42 5720.  
43  
44  
45 Dong MM, Rosario-Ortiz FF (2012) Photochemical formation of hydroxyl radical from  
46  
47 effluent organic matter. Environ Sci Technol 46:3788–3794.  
48  
49  
50 Farre MJ, Franch MI, Malato S, Ayllon J, Peral J, Doménech X (2005) Degradation of some  
51  
52 biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation.  
53  
54 Chemosphere 58:1127–1133  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 Garrido JA, Brillas E, Cabot PL, Centellas F, Arias C, Rodríguez RM (2007) Mineralization  
2 of drugs in aqueous medium by advanced oxidation processes. *Portugaliae*  
3 *Electrochimica Acta* 25:19-41

4 García-Araya JF, Beltrán FJ, Aguinaco A (2010) Diclofenac removal from water by ozone  
5 and photolytic TiO<sub>2</sub> catalyzed processes. *J Chem Technol Biotechnol* 85(6):798-804

6 Garcia-Segura S, Garrido JA, Rodríguez RM, Cabot PL, Centellas F, Arias C, Brillas E  
7 (2012) Mineralization of flumequine in acidic medium by electro-Fenton and  
8 photoelectro-Fenton processes. *Water Res* 46:2067-2076

9 González T, Domínguez J, Palo P, Sanchez-Matín J (2011) Conductive-diamond  
10 electrochemical advanced oxidation of naproxen in aqueous solution: optimizing the  
11 process. *J Chem Tecnol Biotechnol* 86(1):121-127

12 Huang CP, Dong C, Tang Z (1993) Advanced chemical oxidation: its present role and  
13 potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manag* 13(5-7):361-377

14 Isarain-Chávez E, Rodríguez RM, Cabot PL, Centellas F, Arias C, Garrido JA, Brillas E  
15 (2011) Degradation of pharmaceutical beta-blockers by electrochemical advanced  
16 oxidation processes using a flow plant with a solar compound parabolic collector.  
17 *Water Res* 45.4119-4130

18 Jones OA, Lester JN, Voulvoulis N (2005) Pharmaceuticals: a threat to drinking water?  
19 *Trends Biotechnol* 23(4):163-167

20 Kassinos D, Varanva N, Michael C, Piera P (2009) Homogenous oxidation of aqueous  
21 solutions of atrazine and fenitrothion through dark and photo-Fenton reactions.  
22 *Chemosphere* 74:866–872

23 Klammerth N, Rizzo L, Malato S, Maldonado MI, Agüera A, Fernández-Alba AR (2010)  
24 Degradation of fifteen emerging contaminants at micrograms L(-1) initial concentrations  
25 by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Res* 44(2):545-554

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 Lanzky P, Halling-Sorensen B (1997) The toxic effect of the antibiotic metronidazole on  
2 aquatic organisms. *Chemosphere* 35(11):2553-2561

3 Lapertot M, Ebrahimi S, Dazio S, Rubinelli A, Pulgarin C (2007) Photo-Fenton and  
4 biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. *J Photochem  
5 Photobiol A: Chem* 186:34–40

6 Letzel M, Metzner G, Letzel T (2009) Exposure assessment of the pharmaceutical diclofenac  
7 based on long-term measurements of the aquatic input. *Environ Int* 35(1):363-368

8 Malato S, Blanco J, Alarcón DC, Maldonado MI, Fernández-Ibáñez P, Gernjak W (2007)  
9 Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catal  
10 Today* 122:137–149

11 Menapace HM, Diaz N, Weiss S (2008) Electrochemical treatment of pharmaceutical  
12 wastewater by combining anodic oxidation with ozonation. *J Environ Sci Health Part A  
13* 43(8):961-968

14 Mendez-Arriaga F, Esplugas S, Giménez J (2008) Photocatalytic degradation of non-  
15 esteroïdal anti-inflammatory drugs with TiO<sub>2</sub> and simulated solar irradiation. *Water Res  
16* 42(3):585-594

17 Migliore L, Civitareale C, Brambilla G, Di-Delupis GD (1997) Toxicity of several important  
18 agricultural antibiotics to *Artemia*. *Water Res* 31(7):1801-1806

19 Mompelat S, Le-Bot B, Thomas O (2009) Occurrence and fate of pharmaceutical products  
20 and by-products, from resource to drinking water. *Environ Int* 35(5):803-814

21 Murugananthana M, Lathaa SS, Bhaskar G, Yoshihara S (2010) Anodic oxidation of  
22 ketoprofen anti-inflammatory drug using boron doped diamond and platinum electrodes.  
23 *J Hazard Mater* 180:753–758

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 Packer JL, Werner JJ, Latch DE, McNeill K, Arnold WA (2003) Photochemical fate of  
2 pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibric acid, and ibuprofen.  
3 *Aquatic Sci* 65(4):342-351  
4  
5  
6  
7 4 Pereira VJ, Linen KG, Weinberg HS (2007) Evaluation of UV irradiation for photolytic and  
8 oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. *Water Res* 41(19): 4413-  
9 4423  
10  
11  
12  
13  
14 7 Pérez-Estrada LA, Malato S, Gernjak W, Agüera A, Thurman EM, Ferrer I, Fernández-Alba  
15 AR (2005) Photo-Fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates  
16 and degradation pathway. *Environ Sci Technol* 39(21):8300–8306  
17  
18  
19  
20  
21  
22 10 Rosario-Ortiz FL, Wert EC, Snyder SA (2010) Evaluation of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment for the  
23 oxidation of pharmaceuticals in wastewater. *Water Res* 44: 1440-1448.  
24  
25  
26  
27 12 Ternes TA, Meisenheimer M, McDowell D, Sacher F, Brauch HJ, Haist-Gulde B, Preuss G,  
28 Wilme U, Zulei-Seibert N (2002) Removal of pharmaceuticals during drinking water  
29 treatment. *Environ Sci Technol* 36(17):3855-3863  
30  
31  
32  
33  
34 15 Tixier C, Singer HP, Oellers S, Müller SR (2003) Occurrence and fate of carbamazepine,  
35 clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen and naproxen in surface waters. *Environ*  
36  
37 16 *Sci Technol* 37(6):1061–1068  
38  
39  
40  
41 18 Sirés I, Arias C, Cabot PL, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, Brillas E (2007)  
42 Degradation of clofibric acid in acidic aqueous medium by electro-Fenton and  
43 photoelectro-Fenton. *Chemosphere* 66:1660–1669  
44  
45  
46  
47  
48  
49 21 Sirés I, Brillas E (2012) Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues  
50 based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. *Environ Int*  
51  
52 22 40:212-229  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 Stackelberg PE, Furlong ET, Meyer MT, Zaugg SD, Henderson AK, Reissman DB (2004)  
2 Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in  
3 a conventional drinking-water treatment plant. *Sci Total Environ* 329(1-3):99–113  
4 Vedenyapina MD, Strel'tsova ED, Davshan NA, Vedenyapin AA (2011) Study of the  
5 electrochemical degradation of diclofenac on a boron-doped diamond electrode by UV  
6 spectroscopy. *Russian J Appl Chem* 84(2):204–207  
7 Yuan F, Hu C, Hu X, Qu J, Yang M (2009) Degradation of selected pharmaceuticals in  
8 aqueous solution with UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Res* 43(6):1766-1774  
9 Zhao X, Hou Y, Liu H, Qiang Z, Qu J (2009) Electro-oxidation of diclofenac at boron doped  
10 diamond: kinetics and mechanism. *Electrochimica Acta* 54(17):4172-4179  
11 Zhou XF, Daí CM, Zhang YL, Surampalli R, Zhang T (2010) A preliminary study on the  
12 occurrence and behavior of carbamazepine (CBZ) in aquatic environment of Yangtze  
13 river delta, China. *Environ Monit Assess* 173(1-4):45-53

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

**Table 1** Physical and chemical characteristics of the different aqueous matrices (n=3)

Parameter	Groundwater	Surface water	Aerobic effluent	Anaerobic effluent
pH	6.9	7.9	7.2	7.4
Conductivity (mS/cm)	0.375	0.242	1.01	1.01
Turbidity (NTU)	0.93	2.33	45.0	98.0
Dissolved oxygen (mg/L)	7.1	8.1	1.4	0.6
Temperature (°C)	27.0	25.0	29.0	28.0
Total alkalinity (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	51 ± 0.10	36 ± 0.14	109 ± 0.24	153 ± 0.75
Total suspended solids (mg L <sup>-1</sup> )	4 ± 0.35	7 ± 0.56	23 ± 0.78	44 ± 0.11
Total dissolved solids (mg L <sup>-1</sup> )	264 ± 1.01	191 ± 1.58	409 ± 1.98	423 ± 1.0
Biochemical oxygen demand (mg/L)	10 ± 0.65	25 ± 0.89	16 ± 1.01	27 ± 1.32
Total organic carbon (mg/L)	2 ± 0.24	3 ± 0.57	7 ± 0.16	25 ± 0.48

**Table 2** Analysis of variance applied to data from the photoelectron-Fenton oxidation of pharmaceuticals dissolved in ultra-pure water

Effect	SS	DF	MS	F	P
Current density	6258.5	4	1564.6	586.1	<0.001
[FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O]	112.5	2	56.3	21.1	<0.001
Current density and [FeSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O]	296.4	8	37	19.0	<0.001
Error	80.1	30	2,7		

SS: Sum of Squares, DF: Degree of freedom, MS: Mean Square, F: Fisher parameter, p: Probability

**Table 3** Analysis of variance for repeated measures applied to data from the photoelectron-

Fenton oxidation of pharmaceuticals dissolved in different aqueous matrices

Effect	SS	DF	MS	F	P
Matrices	3746.0	4	936.5	80.97	<0.001
Error	69.4	6	11.6		
Time and Matrices	1582.7	24	65.9	28.04	<0.001
Error	84.7	36	2.4		

SS: Sum of Squares, DF: Degree of freedom, MS: Mean Square, F: Fisher parameter, p: Probability

**Table 4** Analysis of variance for repeated measures applied to data from the anodic oxidation

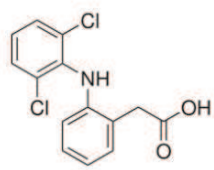
of pharmaceuticals dissolved in different aqueous matrices

Effect	SS	DF	MS	F	P
Matrices	3060.8	4	765.2	52.57	<0.001
Error	131	9	14.6		
Time and Matrices	520.5	24	21.7	8.47	<0.001
Error	138.3	54	2.6		

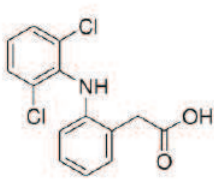
SS: Sum of Squares, DF: Degree of freedom, MS: Mean Square, F: Fisher parameter, p: Probability

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

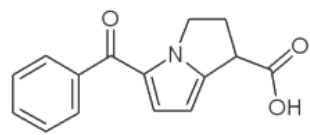
1  
2  
3  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



Diclofenac



Naproxen



Ketorolac

**Fig. 1** Chemical structures of the pharmaceuticals studied



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

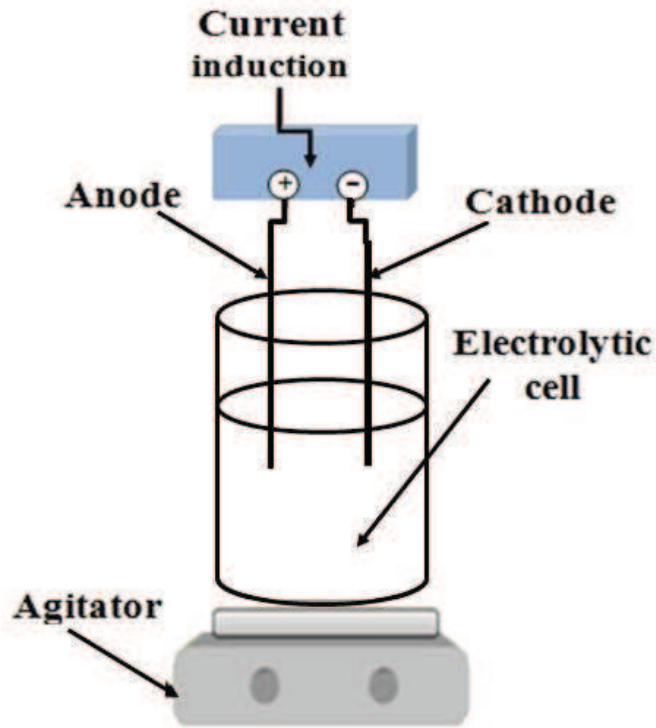
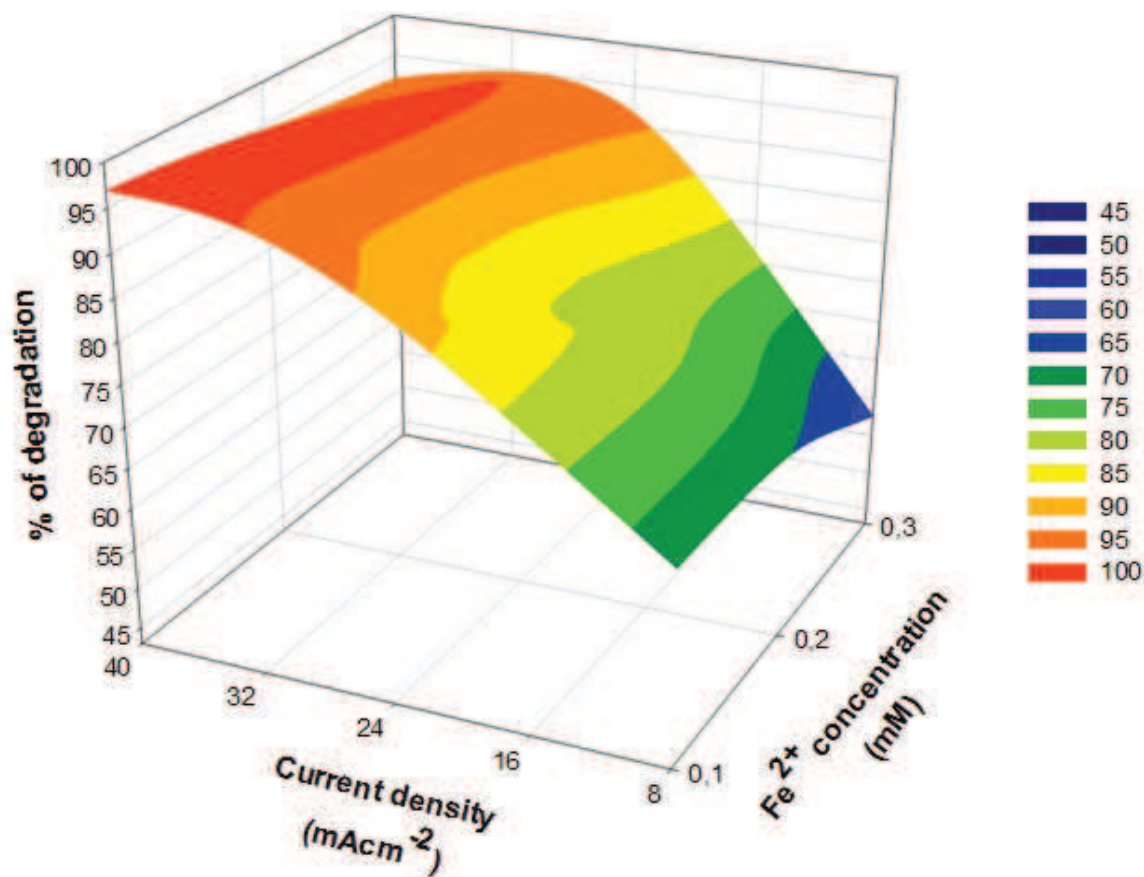


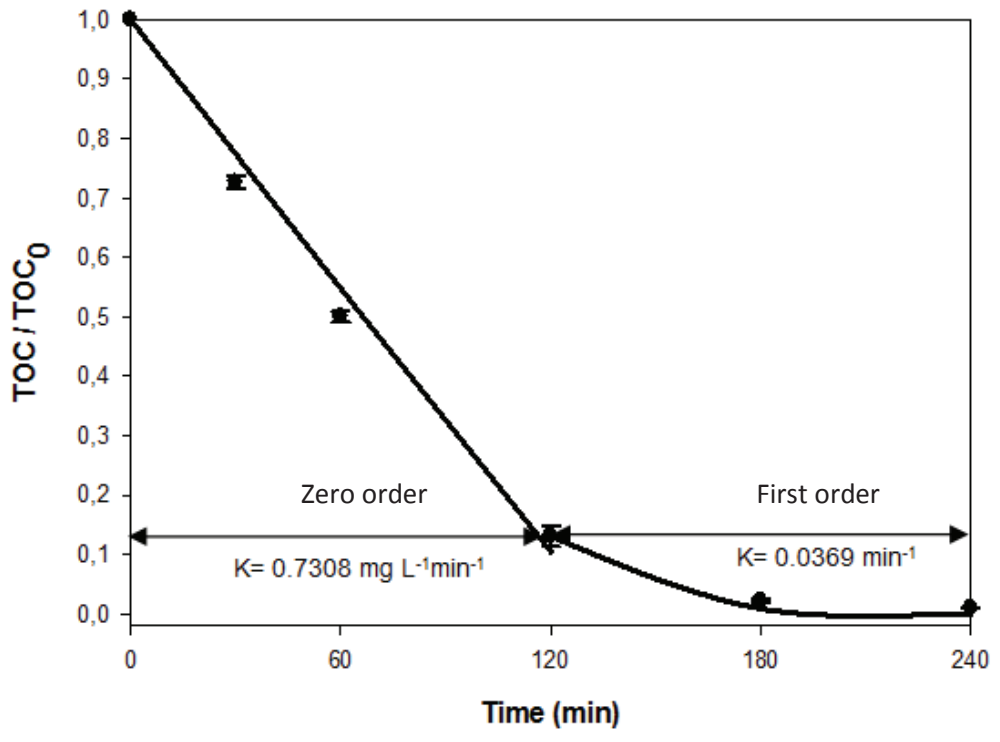
Fig. 2 Schematic diagram of the electrochemical cell

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

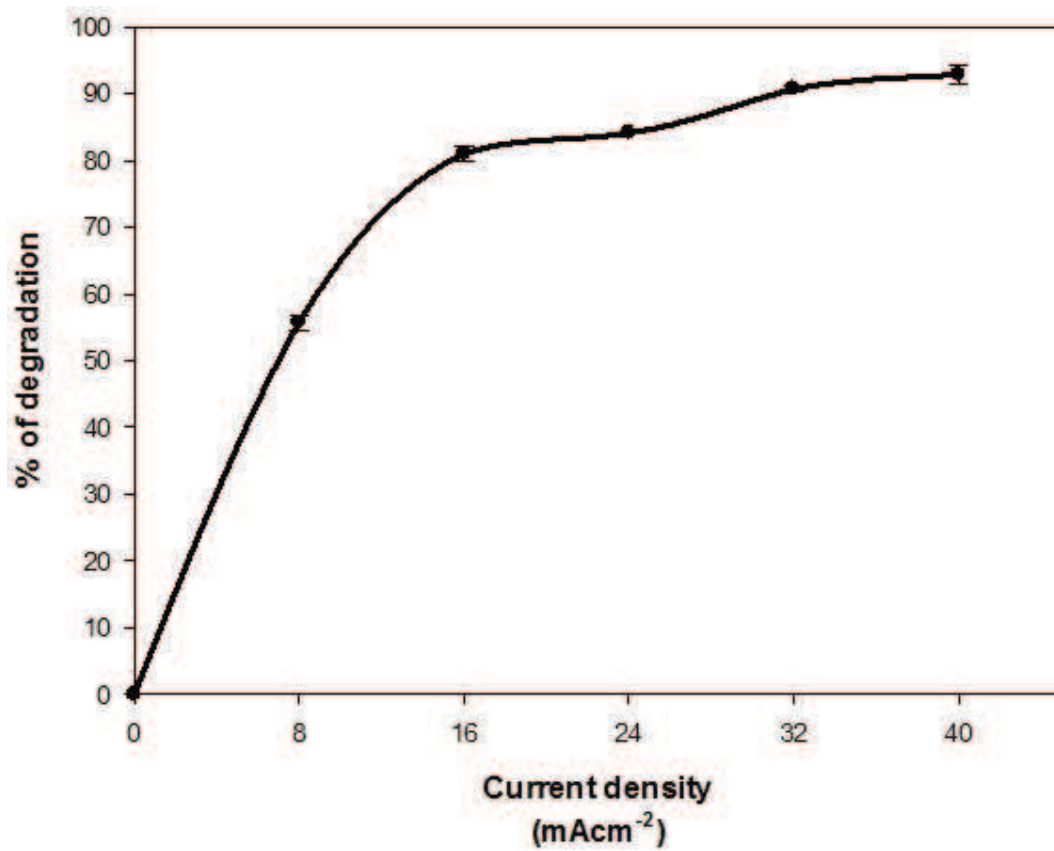


**Fig. 3** Effect of current density and Fe<sup>2+</sup> concentration on the efficiency of pharmaceuticals degradation by the photoelectron-Fenton process

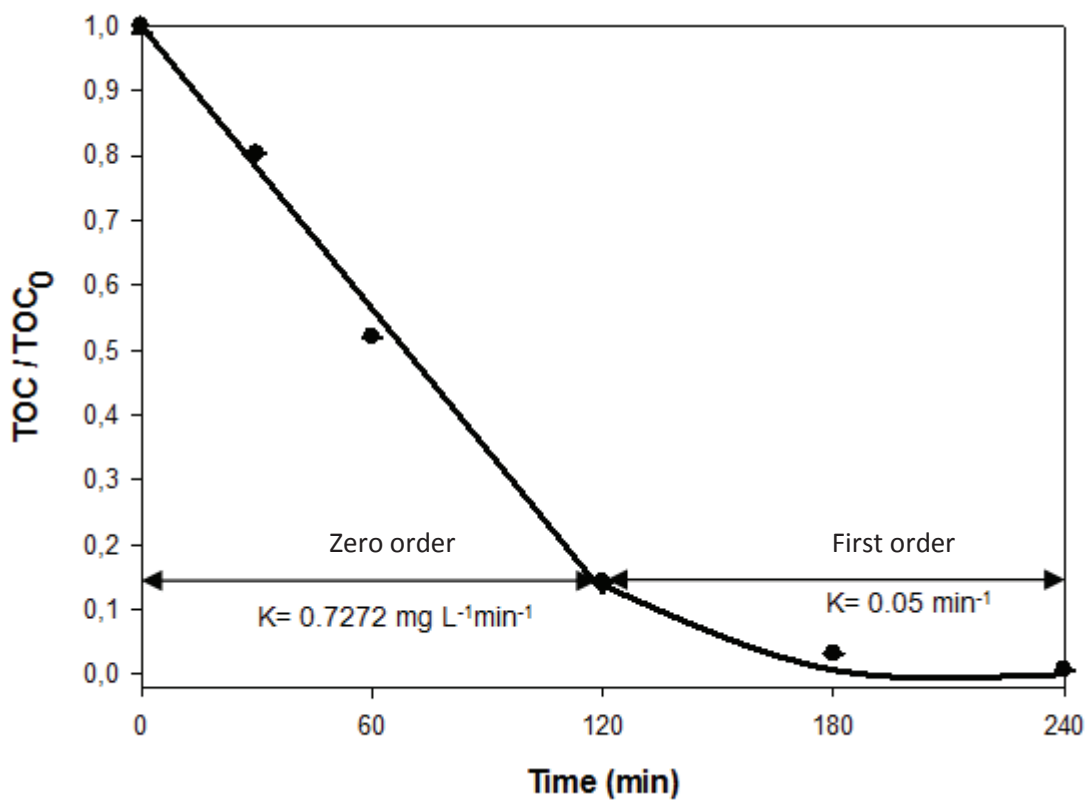
1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



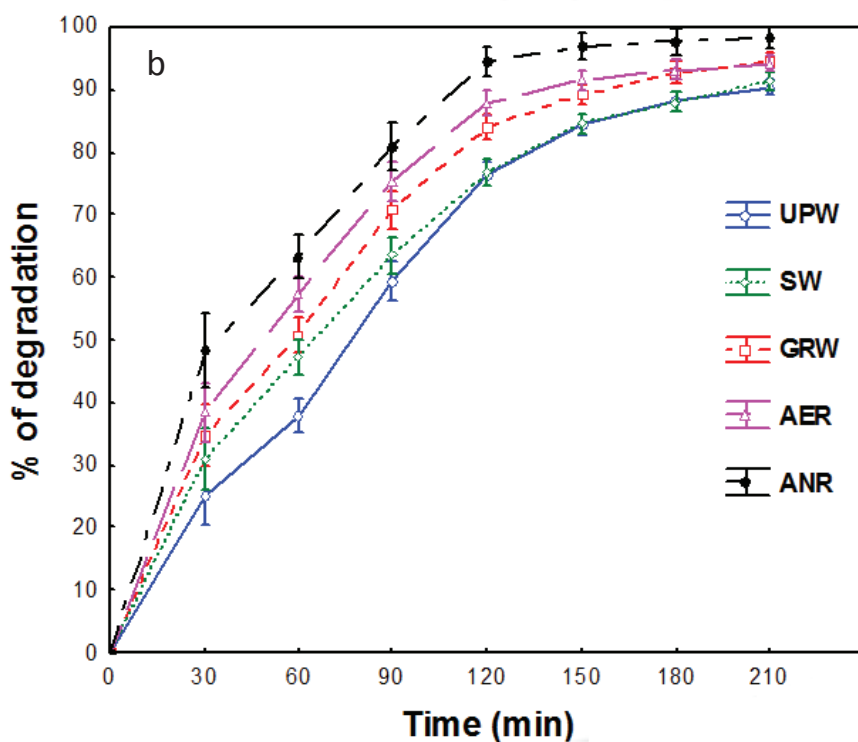
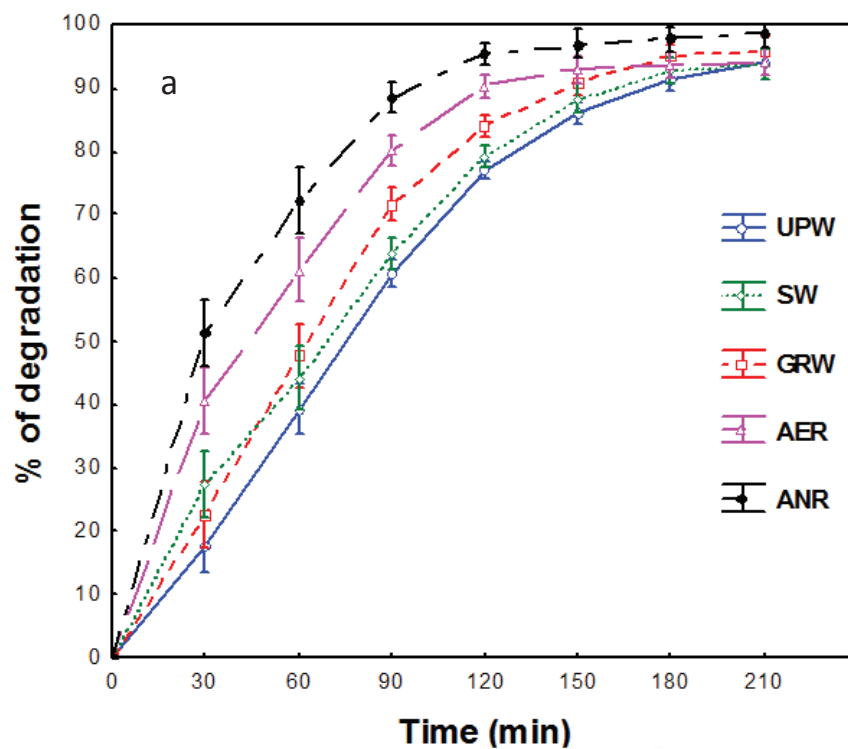
**Fig. 4** Variation of the total organic carbon (TOC) concentration with time during the photoelectron-Fenton oxidation of the drugs mixture in ultra-pure water (bars indicate the standard error)



**Fig. 5** Effect of current density on the efficiency of pharmaceuticals degradation by anodic oxidation (bars indicate standard error)



**Fig. 6** Variation of the total organic carbon (TOC) concentration with time during the anodic oxidation of the drugs mixture in ultra-pure water (bars indicate the standard error)



**Fig. 7** Efficiency of degradation of the drug mixture (diclofenac, ketorolac, naproxen) by the (a) photoelectron-Fenton and (b) anodic oxidation processes in different aqueous matrices: ultra-pure water (UPW), surface water (SW), groundwater (GRW), aerobically-treated sewage effluent (AER) and anaerobically-treated sewage effluent (ANR)

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
1  
0  
1  
1  
1  
2  
1  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
2  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
2  
3  
0  
3  
1  
3  
3

