Razgradnja diklofenaka u vodi direktnom fotolizom uz različite tipove izvora zračenja

Đuranec, Žaklina

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:397905

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Žaklina Đuranec

RAZGRADNJA DIKLOFENAKA U VODI DIREKTNOM FOTOLIZOM UZ RAZLIČITE TIPOVE IZVORA ZRAČENJA

ZAVRŠNI RAD

VODITELJ RADA: doc.dr.sc. Hrvoje Kušić

Članovi ispitnog povjerenstva: 1. Doc.dr.sc. Hrvoje Kušić
2. Izv.prof.dr.sc. Ana Lončarić Božić
3. Prof.dr.sc. Sandra Babić

Zagreb, rujan 2015.

Zahvaljujem svojem mentoru, doc.dr.sc. Hrvoju Kušiću, što mi je omogućio izradu završnog rada na ovom zavodu, te na iznimnoj pomoći i savjetima tijekom izrade i pisanja ovog rada.

Veliko hvala roditeljima, cijeloj obitelji, dečku i prijateljima koji su bili uz mene tokom cijelog školovanja.

SAŽETAK

Sve veća prisutnost različitih onečišćujućih tvari, pa tako i lijekova, tj.farmaceutika u vodi, izaziva zabrinutost stručnjaka ali i cjelokupne javnosti. Primjena farmaceutika u današnjem životu je vrlo česta, te oni negdje u konačnici moraju završiti. Dio njih završi u prijemnicima putem otpadnih voda, dio putem metabolita. Za velik dio farmaceutika još uvijek nisu razvijene adekvatne metode uklanjanja, što je naravno, potrebno unaprijediti. Posljednjih se godina sve više unaprjeđuju napredni oksidacijski procesi (AOP), putem kojih se učinkovito mogu ukloniti različita onečišćivala. Na novu listu prioritetnih onečišćivala je između ostaloga uvršten i diklofenak (DCF), te je time označen kao prioritetna opasna tvar. Stoga je potrebno detaljnije razmotriti svojstva diklofenaka, njegovu prisutnost i zadržavanje u prijemnicima, učinak na okoliš, kao i mogućnosti njegova uklanjanja i razgradnje, što je proučavano u ovom radu.

Konkretno se u ovom radu proučavala učinkovitost razgradnje DCF-a primjenom direktne fotolize uz UV-A_{365} i UV-C_{254} tipove zračenja. Utvrđeno je da se diklofenak brže i uspješnije razgrađuje uz pomoć UV-C_{254} zračenja, gdje je postignuto njegovo potpuno uklanjanje za samo 9 minuta, dok je uz pomoć UV-A_{365} zračenja za isti učinak bilo potrebno čak 29 sati. Nadalje, utvrđeno je da kinetika mineralizacije uz UV-C zračenje ima pseudo-linearni trend. Također je utvrđeno da otopina DCF-a nije biorazgradiva s obzirom da je omjer $BPK_5/KPK=0.043$, koji bi za biorazgradivu otopinu iznosio $\geq 0{,}4$. Također, pokazalo se da se primjenom direktne fotolize biorazgradivost ne mijenja značajno, te da isto tako da ne dolazi niti do smanjenja toksičnosti, iako trend promjene ukazuje na mogućnost smanjenja produljenjem vremena obrada u oba slučaja.

Ključne riječi: diklofenak, UV fotoliza, kinetika, biorazgradivost, toksičnost

SUMMARY

The presence of various pollutants, including pharmaceuticals, in water increases continuously, causing the serious concern of water experts and scientists, but general public as well. The application of pharmaceuticals in every day life is very spread, and in such manner, their concentrations in environment increase as well. As pharmaceuticals pertain to the class of new pollutants, the methods for their removal from the environment are still under development. Recently, the application of advanced oxidation processes is under consideration to be further developed and integrated in the water purification system with the goal to remove pharmaceuticals. The latest EU Directive from the water quality and management sector, which includes the list of 45 priority substances, classified diclofenac (DCF) as "new potential priority substances" by including it to the "watch list". Hence, the environmental fate and behavior of DCF, as well as effective treatment methods for its complete removal should be investigated, which was actually the topic of this work.

Within this work, the effectiveness of direct photolysis, applying UV-C and UV-A irradiation sources, for DCF degradation was investigated. It was established that DCF photolysis kinetics is much faster under UV-C irradiation; 9 minutes was necessary to completely degrade DCF in water. On the other hand, in the case of UV-A light 29 hours was needed for the same result. Furthermore, the mineralization followed pseudo-linear trend, indicating on the zero-order kinetics in the investigated treatment period. The initial DCF solution was nonbiodegradable with BOD_5/COD ratio of 0.043, far below biodegradability limit of 0.4. It was established that photolytic treatment did not improve DCF biodegradability during the observed treatment period, while in the case of toxicity certain changes during the treatment indicated on the nature of formed by-products and their correlation with the overall toxicity.

Keywords: diclofenac, UV photolysis, kinetics, biodegradability, toxicity

1. UVOD……. 1
2. OPĆI DIO…….. 3
2.1. PODJELA VODA……..…… 3
2.1.1. KAKVOĆA VODE……..…… 4
2.2. ONEČIŠĆENJE VODA I FARMACEUTICI……...……..…….. 7
2.2.1. NOVA ONEČIŠĆIVALA……..…… 7
2.2.2. DIKLOFENAK……..…… 8
2.3. METODE OBRADE OTPADNIH VODA……..…… 10
2.4. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI……...…… 13
2.4.1. UV ZRAČENJE ……..…….. 14
2.4.2. KINETIKA FOTOLIZE…….…... 15
3. EKSPERIMENTALNI DIO……... 17
3.1. KEMIKALIJE……..…….. 17
3.2. INSTRUMENTI…….……..…….. 17
3.3. ANALITIČKE METODE……..……..…… 18
3.4. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA…….…….. 20
4. REZULTATI…… 23
4.1. KINETIKA FOTOLIZE DIKLOFENAKA……...……...……. 23
4.2. OKOLIŠNI ASPEKTI FOTOLITIČKE OBRADE…… 26
5. ZAKLJUČAK……. 30
6. LITERATURA…… 31
ŽIVOTOPIS…….. 33

1. UVOD

Danas se voda smatra neprocjenjivim resursom kao osnovni uvjet održavanja života koja zauzima oko 75% zemljine površine, te je stoga važno odrediti potrebe za vodom i načine njena iskorištavanja. Svim živim bićima voda je neophodna za normalno funkcioniranje i održavanje životnih funkcija, no isto tako vrlo je važna u domaćinstvima, poljoprivredi i gotovo svim područjima industrije. S razvojem industrije i tehnologije došlo je do sve većih potreba za vodom, što kao posljedicu ima i sve veće količine otpadne i onečišćene vode raznim vrstama onečišćivala, organskog i anorganskog podrijetla. Velika količina iskorištenih voda ne pročišćava se prije ispuštanja u prirodne vodotoke, što dovodi do onečišćenja zaliha vode i smanjenja količina pitke vode.[1] Iako Hrvatska ima dovoljno količina vode za opskrbljivanje i današnjih i budućih naraštaja, postoje područja u svijetu gdje je vode iznimno malo. Do onečišćenja voda dolazi uslijed emisije štetnih tvari i nusprodukata u mora, rijeke, jezera i podzemne vode iz raznih ljudskih djelatnosti. Neki od onečišćivala (kalcij, sol, željezo) prirodno postoje u vodenim ekosustavima, no u određenim definiranim koncentracijama.[2] Mnogo veću opasnost predstavljaju tvari i spojevi koji ili nisu razgradivi prirodnim putem ili imaju toksičan učinak prema flori i fauni, posebice kada se nalaze u znatno većoj mjeri od dopuštene. Kako bi se smanjilo kemijsko onečišćenje voda, potrebno je utvrditi uzroke onečišćenja, a emisije onečišćujućih tvari spriječiti ili smanjiti na izvoru.

U novije vrijeme se sve više pažnje posvećuje farmaceuticima koji u vode dospijevaju izravno ili u obliku razgrađenih produkata, odnosno metabolita. Stoga se javlja sve veća zabrinutost zbog lijekova prisutnih u vodi, kao i njihov učinak na zdravlje. Kako još uvijek nisu razvijene tehnologije obrade otpadnih voda za uklanjanje određenih prioritetnih tvari, prisutnost farmaceutika bilježi se u podzemnim, površinskim i pitkim vodama, te u postrojenjima za obradu otpadnih voda. S obzirom da štetan utjecaj farmaceutika i njihovih produkata, kao i ekotoksikološki učinak još nisu dovoljno istraženi, isto tako nisu definirane niti maksimalno dopuštene koncentracije farmaceutika u okolišu. Iz tog se razloga farmaceutici svrstavaju u skupinu „novih onečišćivala“.[3] Stoga je potrebno razviti moderne i pristupačne tehnologije kojima bi se omogučilo učinkovito uklanjanje onečišćujućih tvari iz vode. Sve se više pažnje pridodaje naprednim oksidacijskim procesima (engl. *Advanced Oxidation Processes* – AOP) putem kojih se učinkovito mogu uklanjati različita organska onečišćivala u vodenom mediju. Ovi procesi također

predstavljaju alternativu tradicionalnim biološkim, kemijskim i fizikalnim metodama obrade otpadnih voda.

2. OPĆI DIO

2.1. PODJELA VODA

Vode u prirodi dijele se na atmosferske, podzemne i površinske.[4] Atmosfera je zračni omotač oko Zemlje kojeg čini smjesa različitih plinova, gdje najviše ima dušika. U sastavu atmosfere nalaze se i krute higroskopne čestice, tj. aerosoli (čestice prašine, morske soli, bakterija…), a one predstavljaju kondenzacijske jezgre koje sudjeluju u stvaranju oborina. Za nastajanje oborina nužno je postojanje vodene pare u zraku i prisutnost aerosola, uz proces kondenzacije.

Površinske vode predstavlja onaj dio oborina koji dospijeva na površinu zemlje te tamo i ostaje, dok preostali dio dospjelih oborina ispari ili se infiltrira u tlo. Veći dio površinske vode otječe s površine do primatelja, tj.recipijenta vode kao što su potoci, rijeke, jezera ili more. Površinske vode dijele se na tekuće (tekućice) i stajaće (stajaćice). Tekuće vode nastaju nakupljanjem i otjecanjem površinskih i potpovršinskih voda, a u tu grupu spadaju izvori, potoci, bujice i rijeke. U stajaćice se ubrajaju močvare, lokve, ribnjaci, jezera, umjetne akumulacije i retencije. Kako su površinske vode u stalnom dodiru sa zemljom, one mogu u manjoj ili većoj mjeri biti onečišćene, gdje su glavni izvor onečišćenja uglavnom fekalije. Veoma važno svojstvo površinskih voda je samopročišćavanje, gdje se prilikom pojave veće količine npr.organskih tvari razvijaju mikroorganizmi koji provode razgradnju prisutnih onečišćenja.

Ispod površine tla nalaze se podzemne vode koje ispunjavaju pore i pukotine u stijenama. Samo nastajanje podzemnih voda uvjetovano je postojanjem pora u stijeni i vododrživog sloja, tj. vodonepropusne podloge. Najveća količina podzemnih voda nastaje od oborina koje prodiru u tlo, nakon čega se pod utjecajem gravitacije procjeđuju u dublje sloje sve do nepropusnog, na kojem se voda nakuplja i popunjava pore u stijenama. Dio podzemnih voda sporo struji kroz vodotok, prilikom čega se odvija njihovo mehaničko i biološko pročišćavanje. Podzemne vode su ujedno i najvažniji raspoloživi izvor pitke vode koje su izložene prekomjernom iscrpljivanju ali i onečišćenju iz raznih izvora.

2.1.1. Kakvoća vode

Iz navedenih razloga potrebno je određivnje kakvoće vode koja se utvrđuje na osnovi pokazatelja o svojstvima, sastavu i koncentraciji pojedinih tvari u vodi. Pokazatelji kakvoće vode svrstavaju se u tri skupine, a to su biološki, kemijski i fizikalni.[5]

Na biološka svojstva vode utječu različite vrste biljaka, životinja i mikroorganizama koji u njoj žive. Promjenom abiotskih čimbenika narušava se prirodna ravnoteža što utječe na kakvoću vode.

Najčešći **biološki pokazatelji** su stupanj saprobnosti, stupanj biološke proizvodnje, mikrobiološki pokazatelji i stupanj toksičnosti (otrovnosti).

Stupanj saprobnosti je pokazatelj razgradnje organske tvari u vodi koju razgrađuju najčešće bakterije, gljive i plijesni. One se hrane složenim organskim spojevima, razgrađuju ih i ispuštaju organske spojeve, prilikom čije se razgrađnje troši otopljeni kisik u vodi.

Stupanj biološke proizvodnje ovisi o trofikaciji, tj. raspoloživoj hrani. Kao pokazatelji stupnja biološke proizvodnje najčešće se primjenjuju ukupni fosfor, klorofil, ukupni broj stanica i prozirnost.

Mikrobiološki pokazatelji govore o brojnosti i aktivnosti mikroorganizama u vodi. U vodi se nalaze dvije vrste mikroorganizama koje dospijevaju iz probavnog sustava životinja i ljudi, ispiranjem tla ili putem otpadnih voda, a to su razlagači organske tvari (saprofazi) i proizvođači nove organske tvari (producenti). Osim ovih, u vodi mogu biti prisutni i fekalni mikroorganizmi od kojih su neki i patogeni, pa stoga mogu biti uzročnici bolesti. Kod analize populacije mikroorganizama u vodi često se primjenjuje metoda indikatora - „organizma pokazatelja“ određene vrste bakteriološkog onečišćenja. Kao indikatorski mikroorganizmi najčešće se koriste ukupni i fekalni koliformi. Za ukupne koliforme značajna je prisutnost bakterije *Escherichia coli,* a za fekalne koliforme *Streptococcus faecalis.*

Stupanj toksičnosti (otrovnosti) ukazuje na toksičnost neke tvari koja u živom organizmu izaziva bolest, kancerogene i genetičke promjene, fiziološke smetnje, fizičke deformacije, a u krajnjem slučaju i smrt. Zbog sve ubrzanijeg razvoja kemijske industrije dolazi i do sve većeg broja kemijskih spojeva koji dospijevaju u vodu i ovisno o njihovoj koncentraciji mogu biti opasni za sav živi svijet u vodi. Kod određivanja stupnja otrovnosti ne određuje se otrovnost svakog pojedinog sastojka vode, već se primjenjuje biološka metoda utvrđivanja stupnja otrovnosti. Isti se može

utvrditi biotestom na određenoj skupini organizama u ispitivanoj vodi, tj. određuje se koncentracija tvari kod koje ugiba 50% ispitivanih organizama.

Kemijski pokazatelji kakvoće vode dijele se u skupinu organskih i anorganskih pokazatelja. Najčešći kemijski pokazatelji su ukupne soli u vodi, reakcija vode, tvrdoća vode, organske tvari u vodi, hranjive tvari u vodi i metali u vodi.

Ukupne soli predstavljaju ukupnu količinu otopljenih soli, koje se mogu odrediti izravnim i neizravnim načinom.

Reakcija vode, odnosno pH vrijednost pokazuje odnos H^+ i OH^- iona u vodi. Ovisno o njihovoj koncentraciji voda ima kiselu ili lužnatu reakciju (ako prevladavaju vodikovi ioni, reakcija je kisela, a ako hidroksidni, reakcija je lužnata).

Tvrdoća vode određena je sadržajem kalcijevih i magnezijevih soli u vodi, a može se izraziti kao mg $CaCO_3$ / l ili stupnjevima. Prema tvrdoći, voda može biti meka, lagano tvrda, umjereno tvrda, tvrda i jako tvrda.

Ukupne tvari koje se u prirodnim vodama nalaze u otopljenom ili raspršenom obliku predstavljaju **organske tvari u vodi**. Ukupna organska tvar dijeli se na biološki razgradive i nerazgradive, a prema podrijetlu ona može biti proizvod biokemijskih procesa ili proizvod djelovanja čovjeka. Značajniji organski spojevi u vodi su pesticidi, poliklorirani bifenili, policiklički aromatski ugljikovodici, farmaceutici… Stoga je važno odrediti mogućnost razgradivosti organske tvari djelovanjem mikroorganizama, o čemu govori BPK (biokemijska potrošnja kisika). Ukupna biokemijska potrošnja kisika je količina kisika potrebna za potpunu razgradnju organske tvari.

Pod **hranjivim tvarima** najčešće se podrazumijevaju otopljeni spojevi dušika i fosfora, koji u vodu mogu dospjeti ispiranjem s poljoprivrednih zemljišta ili putem otpadnih voda iz kućanstva i industrije.

Metali ili kovine u vodi posljedica su ispiranja zemljišta i otapanja minerala koji u prirodne vode dospijevaju preko kućanstava, industrije ili poljoprivrede a u prevelikoj koncentraciji imaju negativan učinak na živi svijet. Neki od metala, kao što su željezo, mangan ili cink, veoma su važni za normalno funkcioniranje organizma, dok određeni teški metali (živa, arsen, olovo) i u vrlo maloj koncentraciji mogu prouzročiti trovanja pa čak i smrt.

Otopljene i raspršene tvari u prirodnim vodama mogu prouzročiti promjenu fizikalnih svojstava vode. Neke od tih tvari nisu štetne, dok druge zbog svojeg sastava i visoke koncentracije mogu ograničiti korištenje vode.

Najčešći **fizikalni pokazatelji** kakvoće vode su raspršene tvari u vodi, mutnoća i boja vode, miris i okus vode te temperatura vode.

Raspršene ili suspendirane tvari su čestice organskog i anorganskog podrijetla različitog promjera, koje ovisno o tome u vodi lebde (manjeg promjera) ili talože (većeg promjera). Njihovo uklanjanje zahtijeva dodatne troškove prilikom obrade voda, a isto tako mogu i oštetiti sustav. Velika količina raspršenih tvari i koloida uzrokuje mutnoću vode, koja kao takva može biti neupotrebljiva za vodoopskrbu bez dodatnih pročišćavanja. Raspršene tvari određuju se u laboratoriju, a vrijednost se izražava u mg/l ili g/m^3.

Mutnoću vode tvore koloidi, mikroorganizmi, raspršene tvari i mjehurići plinova, a ona ukazuje na stupanj čistoće vode. Povećana mutnoća onemogućava prodor svjetlosti u stupcu vode, što kao posljedicu ima smanjenje fotosinteze. Mutnoća vode mjeri se pomoću uređaja koji se zove turbidimetar, a njime se određuje dio svjetla koji prolazi kroz uzorak vode. Mutnoća vode izražava se u jedinici NTU, te je u vodi za piće dopuštena vrijednost do 1 NTU.

Boja vode je optičko svojstvo koji ukazuje na stupanj obojenosti, a ona može biti prava i prividna. Prava boja nastaje kao posljedica otopljenih tvari u vodi, posebice mangana, željeza, industrijskih boja i razgrađene organske tvari. Prividna boja nastaje od raspršenih tvari koje se ne mogu ukloniti filtriranjem. Boja vode može se odrediti vizualno (promatranje i uspoređivanje prema standardnim skalama) i spektrometrijski, tj. kolorimetrijski. Spektrometrijska analiza temelji se na upijanju kemijskog zračenja određenih kemijskih spojeva.

Miris i okus vode posebice su važni kod vode za piće. Do promjene okusa i mirisa može doći uslijed razgradnje organskih tvari, od industrijskih otpadnih voda, otopljenih plinova…

2.2. ONEČIŠĆENJE VODA I FARMACEUTICI

Onečišćenje vode može se definirati kao smanjenje kakvoće vode zbog unošenja štetnih tvari. Izvori onečišćenja su raznog porijekla, dok ih je velik broj povezan s ljudskim aktivnostima. Tako onečišćenje može prouzročiti npr. industrija (kemijska, farmaceutska, prehrambena…), kućanstva, poljoprivreda i mnoge druge djelatnosti. Velik problem nastao je uslijed razvoja organske kemijske industrije i primjenom takvih proizvoda u raznim djelatnostima, između ostaloga i u kućanstvima primjenom deterdženata i sl. Na taj se način povećava koncentracija organskih spojeva koji uzrokuju promjene kemijskih, fizikalnih i bioloških svojstava vode. U takve spojeve spadaju i farmaceutici, a njihov pojam obuhvaća sve terapijske lijekove namjenjene ljudima, veterinarske lijekove i dodatke prehrani. Prema podacima Europske unije, za primjenu u ljudskoj medicini koristi se preko 3000 farmaceutskih aktivnih spojeva koji na različite načine mogu dospjeti u okoliš. U novije vrijeme stvaraju se farmaceutici u obliku malih organskih spojeva koji su umjereno topljivi u vodi i liofilni, kako bi bili bioraspoloživi i biološki aktivni. Oni su također formirani na način da u malim koncentracijama postignu potrebne farmakološke i fiziološke učinke.[6] Nakon što se farmaceutici upotrijebe, velik dio njih ispušta se u otpadne vode u prirodnom obliku koji se kao takvi teško uklanjaju u konvencionalnim postrojenima za obradu voda. Iako su izmjerene koncentracije farmaceutika u otpadnim vodama još uvijek relativno niske, pretpostavlja se da će one itekako rasti s obzirom na sve veću uporabu i povećanje broja stanovništva, te da na taj način mogu dugoročno negativno utjecati na ljude i vodene organizme. Za neke farmaceutike, poput estrogena i antibiotika se pretpostavlja da opstaju u okolišu. To se može objasniti na način ili da se ne mogu prirodno biološki razgraditi ili se konstantno i trajno ispuštaju.[7]

2.2.1. Nova onečišćivala

U svrhu očuvanja kakvoće okoliša, Europska je komisija donijela prijedlog dopune Okvirne direktive o vodama (eng. *Water Framework Directive*), te Direktive 2000/60/EZ i 2008/105/EZ, koje utvrđuju tehničke specifikacije za kemijske analize i praćenje stanja voda.[8] Iz tog razloga je Europska komisija donijela nove direktive (između ostaloga Direktivu 2013/39/EU) u kojima postoje liste prioritetnih tvari što se tiče vode. Svrha je ove Strategije sprečavanje onečišćenja voda i ona sadrži listu od 33 prioritetne tvari ili grupe tvari koje predstavljaju značajan učinak na okoliš. Kemijsko onečišćenje površinskih

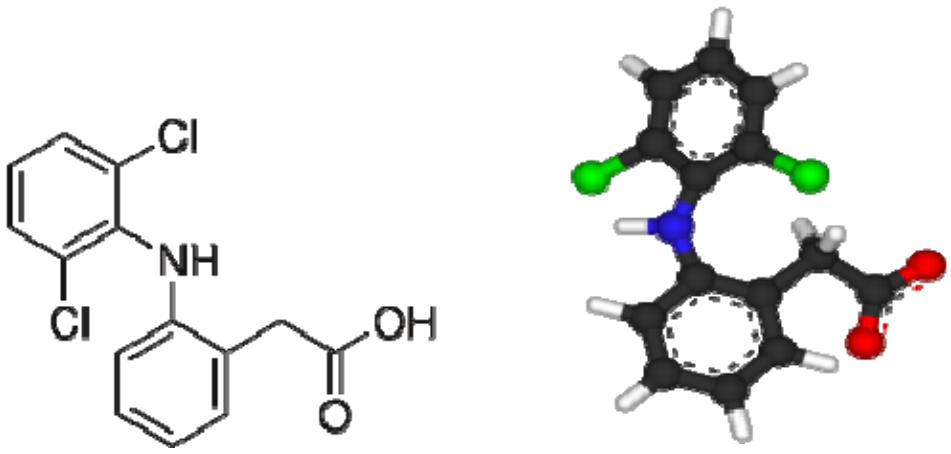
voda predstavlja opasnost za vodeni okoliš u cjelini zbog niza negativnih posljedica kao što su akutna i kronična toksičnost u vodenim organizmima, akumulacije onečišćujićih tvari u ekosustavima, gubitak stanovništva i bioraznolikosti, kao i opasnost za ljudsko zdravlje. Strategija obuhvaća niz spojeva kao što su sredstva za osobnu higijenu, teški metali, sredstva za zaštitu bilja i sl. U tu skupinu novih onečišćivala spadaju i farmaceutici iako im je primarna namjena sprečavanje i ublažavanje bolesti. Prilikom dopune direktive, predloženo je uvođenje 12 novih tvari, a to su:

- Aktivne tvari sredstava za zaštitu bilja: aklonifen, bifenoks, cipermetrin, dikofol, heptaklor, kinoksifen
- Aktivne tvari biocida: cibutrin, diklorvos, terbutrin
- Industrijske kemikalije: perfluorooktansulfonska kiselina (PFOS), heksabromciklododekan (HBCDD)
- Nus-produkti sagorijevanja: dioksini, poliklorirani bifenili (PCB) slični dioksinima.

Od 12 novih, 6 tvari je označeno kao prioritetne opasne: dikofol, heptaklor, kinoksifen, PFOS, HBCDD, dioksini i PCB slični dioksinima. Nova tvar na tzv. „watch listi“ je i diklofenak (DFC).

2.2.2. Diklofenak

Diklofenak (DCF) ili po IUPAC-u 2-[(2,6-diklorfenil)amino] benzenoctena kiselina (Slika 1.) je sintetički ne steroidni protuupalni lijek koji se vrlo često otkriva u raznim uzorcima vode. Posjeduje analgetsko, antiinflamatorno i antipiretičko djelovanje, a njegova je kemijska formula $C_{14}H_{10}Cl_2NO_2$.



Slika 1. Prikaz strukture diklofenaka

Vrlo se često koristi u medicinske svrhe jer sadrži natrijeve soli koje pomažu u umanjivanju boli, te se primjenjuje kao analgetik kod liječenja reumatskih i artritičnih bolesti. Kada je DCF u formi natrijeve soli, ono je bijelo do bež-žute boje, bez mirisa, finokristaličan i higroskopan prah. Lako je topiv u metanolu, dimetilsulfoksidu i dimetilformamidu, topljiv u etanolu, dok mu je u vodi i acetonu topljivost ograničena. Kao nesteroidni antireumatik, diklofenak se susreće u mnogim farmaceutskim pripravcima kao što su Voltaren, Natrium Diklofenak, Difen, Almiran i sl, a uspješni su u ublažavanju i liječenju bolnih stanja kralježnice, bubrežne i žučne kolike, upalnog, degenerativnog ili izvan zglobnog reumatizma, akutnog napada gihta, bolne menstruacije.

Globalna potrošnja diklofenaka procjenjuje se na 940 t/godišnje, sa propisanim dnevnom dozom od 10 mg. DCF u vodeno okruženje ulazi direktno odlaganjem u kućanstvima, izlučivanjem ili putem medicinske skrbi o ljudima i životinjama. Učinkovitost uklanjanja diklofenaka u postrojenjima za obradu otpadnih voda iznosi 0 do 80 %, a najčešće je u rasponu od 21 do 40 %. S obzirom da je razgradnja diklofenaka kroz postrojenja za obradu otpadnih voda nepotpuna, diklofnak je često prisutan u prirodnim vodana u koncetraciji do 28,4 μg/L.[9]

Do sada su dokazani štetni utjecaji diklofenaka na različite organizme u vodenim okruženjima. Spojevi poput diklofenaka mogu uzrokovati zatajenje bubrega, dovesti do poteškoća kod dišnog sustava, kao i utjecati na biokemijske sustave i tkiva riba ili nekih drugih organizama. Zbog kontinuiranog dotoka diklofenaka u okoliš može doći do dugoročnih efekata zbog bioakumulacije, aditivnih i sinergijskih efekata zbog mješanja različitih farmaceutika, te je zbog toga potrebno provesti brojna istraživanja za učinkovito uklanjanje DCF-a i općenito shvaćanje njegova djelovanja.[10]

2.3. METODE OBRADE OTPADNIH VODA

Otpadne vode nastaju uporabom vode iz raznovrsnih vodoopskrbnih sustava za određene namjene, gdje dolazi do promjene njezinih prvobitnih fizikalnih, mikrobioloških i kemijskih značajki, zbog čega ne mogu biti ponovo korištene ili ispuštene u okoliš bez prethodne obrade.

U otpadne vode svrstavaju se:

- **komunalne otpadne vode** - nastale upotrebom vode u kućanstvima, uredima, objektima industrijskih i drugih pogona
- **industrijske otpadne vode** - nastale uporabom vode u procesu rada i proizvodnje u industriji u drugim proizvodnim pogonima te rashladne vode onečišćene temperaturom. Karakterizacija industrijskih otpadnih voda određuje se na temelju graničnih vrijednosti fizikalno-kemijskih, organskih i anorganskih te toksikoloških pokazatelja.
- **oborinske otpadne vode** - nastale od oborina koje se u manjoj ili većoj mjeri onečišćuju u doticaju s nižim slojevima atmosfere, površinom tla i sl. Takve vode u zadnjem stadiju završavaju kao procjedne ili podzemne vode koje na taj način onečišćuju zalihe pitke vode.

Proces obrade otpadnih voda provodi se u svrhu uklanjanja suspendiranih i toksičnih tvari, patogenih organizama te povećanja biorazgradivosti organskog opterećenja. Na Slici 2. je prikazan centralni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda Zagreba i pripadajuća infrastruktura, koja uključuje razne procesne jedinice i metode obrade voda. Metode obrade otpadnih voda dijele se na biološke, fizikalne i kemijske.[11]

Biološke metode

Ova vrsta obrade otpadnih voda podrazumijeva razgradnju otpadnih tvari u vodi pomoću mikroorganizama na aeroban ili anaeroban način. Aerobno se otpadna voda može obraditi u procesima s aktivnim muljem, biološkom filtru, aeriranim lagunama i konstruiranim močvarnim staništima. Biološki procesi primjenjuju se za pročišćavanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda s pretežnim udjelom organske (biološki razgradive) tvari i sa sadržajem opasnih tvari ispod graničnih koncentracija. Najveća prednost ovakvih procesa je njihova široka primjena i ekonomska prihvatljivost, no značajan je nedostatak što se ovakvom vrstom procesa ne mogu razgraditi sva

onečišćivala, posebice toksični organski spojevi, kao i vrlo sporo odvijanje reakcija biološke razgradnje.



Slika 2. Zagrebačke otpadne vode – Centralni uređaj za pročišćavanje otpadnih voda Zagreba i pripadajuća infrastruktura

Fizikalne metode

Fizikalne (mehaničke i fizikalno- kemijske) metode prvi su korak u procesu pročišćavanja otpadnih voda, a podrazumijevaju prenošenje onečišćenja iz jednog u drugi medij i iz tog su razloga često nedovoljno učinkovite i skupe, a zbrinjavanje sekundarnog otpada i regeneracija adsorbensa pridonose ekonomskoj neučinkovitosti.

Ova vrsta obrade otpadnih voda uključuje: rešetanje (za odstranjivanje većih i grubih tvari), pjeskolov i mastolov (za uklanjanje pjeska, šljunka, masti, ulja i sličnih čestica), sedimentaciju (taloženje pod utjecajem gravitacijske ili centrifugalne sile), flotaciju, koagulaciju i flokulaciju, filtriranje, membranske procese i adsorpciju.

Kemijske metode

U kemijske metode ubrajaju se procesi koji uključuju redukciju i/ili oksidaciju prisutnih onečišćivala, a mogu se podijeliti na klasične i napredne. U klasične pripadaju neutralizacija i dezinfekcija (kloriranje i ozoniranje). Neutralizacijom se postavlja potrebni pH vode, dok dezinfekcija podrazumijeva uklanjanje ili uništavanje patogenih i fakultativno patogenih mikroorganizama. Dezinfekcija vode može se postići na više

načina: fizičkim putem (povišenom temperaturom, ultraljubičastim zrakama, ultrazvukom) i kemijskim sredstvima (ozon, klor, pergamanatni jod).

Vode koje se ne mogu obraditi klasičnim kemijskim procesima podliježu obradi naprednim oksidacijskim procesima (AOP). U tim procesima nije potrebna sekundarna obrada, tj.postoji mogućnost potpune razgradnje organske tvari (mineralizacija).

2.4. NAPREDNI OKSIDACIJSKI PROCESI

Napredni oksidacijski procesi (engl. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs) predstavljaju alternativu klasičnim kemijskim, biološkim i fizikalnim procesima obrade otpadnih voda, a podrazumijevaju procese u kojima u različitim kemijskim reakcijskim sustavima, sa ili bez utjecaja dodatne energije (energije zračenja, mehaničke ili električne), dolazi do stvaranja vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala (HO•) koji imaju visok oksidacijski potencijal (2,80 V) i mogu neselektivno reagirati s organskim spojevima. [14] Najpoznatiji oksidacijski procesi su: oksidacija vodikovim peroksidom katalizirana željezovim solima (Fenton proces), napredna ozonizacija, fotokataliza uz TiO_2, te fotooksidativni procesi uz UV-C zračenje.

Najveća prednost AOP-a u odnosu na ostale procese obrade otpadnih voda jest ta što su to razgradni procesi kojima se može postići mineralizacija organskih onečišćivala u otpadnim vodama uz malo ili gotovo nikakvo nastajanje sekundarnog otpada.

S obzirom na način nastajanja hidroksilnih radikala, to jest stvaranje energije za njihov nastanak, napredni oksidacijski procesi mogu se podijeliti u nekoliko grupa:[12,13]

a) kemijski procesi – podrazumijevaju Fentonove i Fentonu slične procese, te procese koji se zasnivaju na primjeni ozona (O_3)

b) fotooksidacijski i fotokatalitički procesi – koji se provode uz UV ili sunčevo zračenje, te uz prisutnost jakih oksidansa (O_3) i/ili (foto)katalizatora (Fe(III), TiO_2, ZnO…)

c) električni procesi – u kojima hidroksilni radikali nastaju *in-situ* pod djelovanjem električne energije

d) mehanički procesi – hidroksilni radikali nastaju *in-situ* pod djelovanjem mehaničke energije (ultrazvuk).

Značajna prednost AOP-a je također i vrlo visok redoks potencijal hidroksilnih radikala, kao i njihova neselektivnost naspram organskih onečišćivala. Najveći nedostaci AOP-a su relativno visoka cijena i posebni zahtjevi s obzirom na sigurnost zbog upotrebe vrlo reaktivnih kemikalija (vodikov peroksid, ozon i td.) i jakih izvora energije (UV lampe, izvori radioaktivnih zračenja).

Najčešća područja primjene AOP-a obuhvaćaju industrijske i komunalne otpadne vode, podzemne i površinske vode, VOC, bazene i ultračiste vode.

2.4.1. UV zračenje

UV zračenje je osnova nekoliko kemijskih oksidacijskih procesa u kojima pod djelovanjem ultraljubičastih zraka nastaju slobodni radikali koji u procesu omogućavaju visok stupanj razgradnje onečišćivala.[14] Ultraljubičasto zračenje obično se dijeli na UV-A (400-315 nm) ili dugovalno, UV-B (315-280 nm) ili srednjevalno, UV-C (<280 nm) ili kratkovalno i VUV (vakuum).[14,15]

UV-C zračenje uglavnom se koristi u dezinfekcijske i oksidacijske svrhe, prilikom čega je najčešće valna duljina zračenja 254 nm koju je moguće postići niskotlačnom živinom lampom, koja je najčešće ispunjena inertnim plinom (uglavnom argonom). Ovakva vrsta zračenja je povoljna jer onečišćivala te drugi anorganski i organski spojevi otopljeni u vodi apsorbiraju zračenje u tom dijelu spektra.

Na sobnoj temperaturi većina se molekula nalazi na najnižem energetskom nivou, koje pobuđene UV zračenjem prelaze u više, tj. pobuđeno energetsko stanje čime nastaju čestice s nižim oksidacijskim potencijalom. Razlika energija između osnovnog i pobuđenog stanja ovisi o apsorbiranoj energiji *hv*. U pobuđenom stanju molekule se zadržavaju kratko, nakon čega se vraćaju ponovo u osnovno stanje nekim od mehanizama ili se razgrađuje, pri čemu nastaju različite molekule.

UV zračenje može djelovati na organsku tvar u vodi na dva načina: direktnim ili indirektnim mehanizmom.[14,16]

Direktan mehanizam odvija se u 3 stupnja:

$$M + h\nu \xrightarrow{k_a} M^* \quad (1)$$

$$M^* \xrightarrow{k_b} M \quad (2)$$

$$M^* \xrightarrow{k_c} \text{Produkti} \quad (3)$$

hv - apsorbirana energija

h- Planckova konstanta

v - frekvencija apsorbiranog zračenja

Indirektni mehanizam podrazumijeva postojanje fotoosjetljivog međuprodukta (PS), koji nastaje u vodi ako ona sadrži minerale iz zemlje, a u pobuđenom stanju može direktno oksidirati organski supstrat:

$$PS + h\nu \longrightarrow Ps* \quad (4)$$

$$PS* + M \longrightarrow \quad (5)$$

$$PS* + topivi_produkt \longrightarrow \quad (6)$$

$$PS* + PS* \longrightarrow \quad (7)$$

$$PS* \longrightarrow \quad (8)$$

2.4.2. Kinetika fotolize

Na kinetiku fotokemijske reakcije utječu intenzitet zračenja, valna duljina zračenja, optimalni put zračenja, priroda vodene otopine supstrata, ali i sam dizajn fotoreaktora. Za šaržni fotokemijski reaktor brzina procesa može se izraziti sljedećom jednadžbom:

$$r_{UV} = \frac{dC_M}{dt} = -\frac{1}{V}\int_V k_a \left[1 - \frac{k_b}{k_b + k_c}\right] F_M \mu q_i dV \quad (9)$$

gdje je: r_{UV} – brzina reakcije razgradnje supstrata UV zračenjem

C_M – koncentracija supstrata M

V – volumen otopine u reaktoru

k_a, k_b, k_c – konstante brzine reakcija od (1) do (3)

q_i – fluks zračenja koji ovisi o geometrijskim značajkama reaktora

μ – koeficijent fotolize; funkcija je molarnog apsorpcijskog koeficijenta pojedine čestice u vodi ε_j, a prikazuje se kao: $\mu = 2{,}303\ \Sigma\ \varepsilon_j\ C_j$

gdje je Cj koncentracija pojedine čestice j u otopini

F_M - frakcija apsorbiranog zračenja, te se prikazuje kao:

$$F_M = \frac{\varepsilon_M C_M}{\sum \varepsilon_j C_j} \quad (10)$$

U literaturi je navedeno nekoliko metoda za rješavanje jednadžbe (9), a u ovom je radu primjenjivan semiempirijski model temeljen na osnovi Lambertovog zakona (LLM). [17]

$$r_{UV} = -\frac{dc_i}{dt} = \Phi_i \times F_i \times I_0 \times \left[1 - \exp(-2.303 \times l \times \sum \varepsilon_j \times c_j)\right] \quad (11)$$

gdje je: l - efektivni put zračenja

Φ_i - doseg kvantnog zračenja, definiran na sljedeći način:

$$\Phi_i = k_a \left[1 - \frac{k_b}{k_b + k_c} \right] \tag{12}$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. KEMIKALIJE

Pri izvođenju ovog rada korištene su sljedeće kemikalije:

MODELNO ONEČIŠĆIVALO:

- Diklofenak natrijeva sol ($C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$), p.a., Sigma – Aldrich

SASTOJCI MOBILNE FAZE:

- Metanol (CH_3OH), HPLC grade, Sigma Aldrich
- Orto-fosforna kiselina (*o* – H_3PO_4), ≈85%, Sigma Aldrich

POMOĆNE KEMIKALIJE:

- Natrijev hidroksid (NaOH), p.a., Kemika
- Natrijev klorid (NaCl), p.a., Kemika

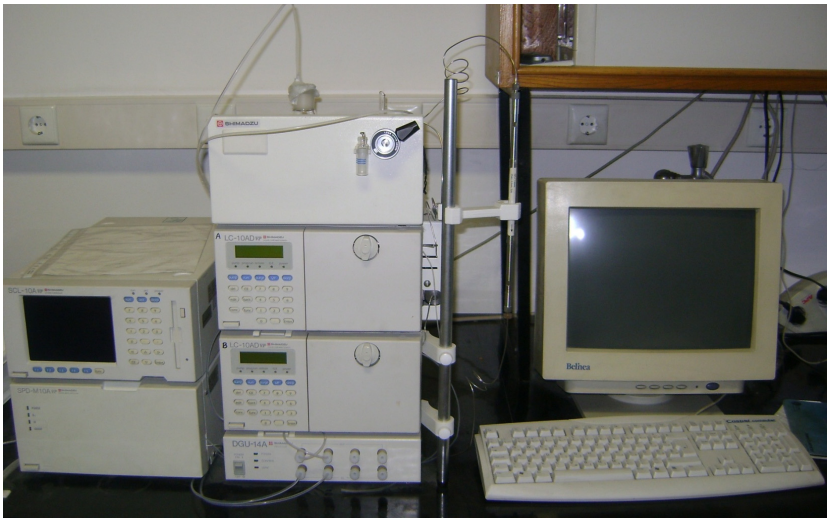
U radu su također korišteni setovi reagenasa za određivanje kemijske (KPK) i biokemijske potrošnje kisika (BPK_5); LCK 414 i LCK554, Hach Lange.

3.2. INSTRUMENTI

- HPLC, Series 10
  - degaser, DGU-14A, Shimadzu
  - 2 × pumpa, LC-10AD_{VP}, Shimadzu
  - UV detektor, diode array tipa, SPD-M10A_{VP}, Shimadzu
  - kolona, EC 250/4.6 120-5 C18 Nucleosil, Macherey-Nagel
  - softver, $Class_{VP}$, SHIMADZU, Japan
- TOC-V_{CPN} Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu
- UV/VIS spektrofotometar, Perkin Elmer Lambda EZ 201
- DR 2800 spectrophotometer, Hach Lange
- Prenosivi pH metar, Handylab pH/LF, Schott Instruments GmbH
- BioFix Lumi-10, Luminometar, Macherey-Nagel

3.3. ANALITIČKE METODE

- VISOKO DJELOTVORNA TEKUĆINSKA KROMATOGRAFIJA - pomoću koje je praćena konverzija DCF-a. Princip rada HPLC-a temelji se na prolazu analizirane tvari ili smjese kroz kolonu (cijev punjenu materijalom napravljenog od sitnih čestica) prolaskom kapljevine (mobilne faze) pod visokim tlakom kroz samu kolonu. U ovom radu je korišten HPLC uređaj Shimadzu, series 10 (Slika 3)



Slika 3. HPLC uređaj, series 10, Shimadzu

- TOC analiza (određivanje ukupnog organskog ugljika) – definira se kao razlika između ukupnog i anorganskog ugljika. TOC analizator, TOC-V_{CPN}, Shimadzu (Slika 4) je analitički instrument kojim se mjeri ukupni i anorganski ugljik u vodi, tj. praćena je mineralizacija DCF-a



Slika 4. TOC analizator, TOC-V_{CPN}, Shimadzu

- KPK (kemijska potrošnja kisika) – veličina koja označava količinu kisika potrebnu za potpunu oksidaciju organskih i anorganskih tvari u otpadnoj vodi, tj. to je masena koncentracija kisika potrebna da se oksidiraju tvari suspendirane i 1 L vode. KPK se određuje kolorimetrijski primjenom seta reagensa. U ovom je korišten spektrofotometar DR 2800, HACH Lange (Slika 5)



Slika 5. DR 2800 spektrofotometar, Hach Lange *(*s prijenosnim termoblokom)

- BPK_5 (biokemijska potrošnja kisika) – veličina koja označava količinu kisika potrebnu da se razgradi organska tvar u 1 L otpadne vode, pomoću aerobnih bakterija, pri temperaturi od 20°C, tijekom 5 dana. U ovom radu se određivala kolorimetrijski sa spektrofotometrom DR 2800, HACH Lange (Slika 5)

- TOKSIČNOST vodenih uzoraka određena je korištenjem testa sa luminiscentnim bakterijama sukladno međunarodnom standardu (ISO11348-3) i uređaja BioFix Lumi-10 Toxicity Analyzer, Macherey-Nagel. Određivan je inhibitorni učinak vodenih uzoraka na emisiju svjetla bakterija *Vibrio fisheri*. To je ostvareno kombinacijom specifičnih volumena testnih uzoraka ili razrjeđenja sa suspenzijom luminiscentnih bakterija u kiveti. Kriterij testa je smanjenje luminiscencije koja se mjeri 15 min nakon izlaganja. Inhibicijski efekt uzorka vode može biti određen kao EC_{50} vrijednost pomoću serije razrjeđenja.

3.4. PLAN I PROVEDBA EKSPERIMENTA

Cilj provedbe ovog rada bio je određivanje kinetike fotolize diklofenaka (DCF-a) u modelnoj otpadnoj vodi karakteristika prikazanih u Tablici 1. Osim toga, uspoređivane su vrijednosti pokazatelja kvalitete vode pri određenim postignutim stupnjevima konverzije DCF-a) uz korištenje dva tipa UV zračenja; UV-A_{365} i UV-C_{254}.

Plan rada bio je:

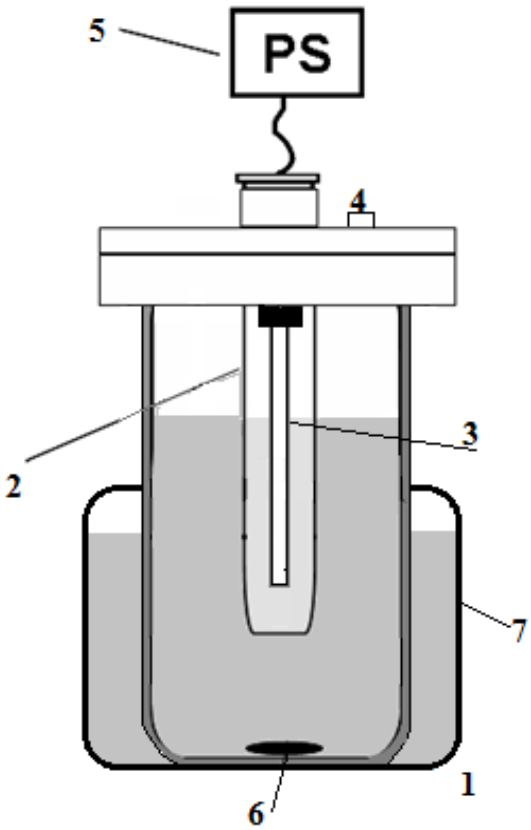
- Primjenom UV-A_{365} i UV-C_{254} tipova zračenja provesti razgradnju modelnog onečišćivala diklofenaka
- Odrediti kinetiku procesa, te odrediti dosege kvanta zračenja DCF-a pri oba korištena izvora zračenja (UV-A_{365} i UV-C_{254})
- Odrediti pokazatelje kvalitete vode (stupanj mineralizacije, omjer BPK_5 i KPK vrijednosti, tj. biorazgradivost, te toksičnost na *Vibrio fischeri*) pri istim stupnjevima konverzije DCF-a

Tablica 1. Karakteristike modelne otpadne vode DCF-a prije provedbe eksperimenta

KARAKTERISTIKA	VRIJEDNOST
Koncentracija DCF-a, [γ, mgL^{-1}]	29,62
[c, $\cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}]	0,1
Ukupni organski ugljik, TOC [$mgCL^{-1}$]	17,1
Kemijska potrošnja kisika, KPK [mg O_2 L^{-1}]	56,8
Biokemijska potrošnja kisika, BPK_5 [mg O_2 L^{-1}]	2,44
Biorazgradivost, [BPK_5/KPK]	0,043
pH	5,78
Toksičnost (*Vibrio Fischeri*), EC_{50} [mg L^{-1}]	4,47
TU, 100/EC_{50} [%]	6,91

Eksperimenti su provedeni u reaktoru (Slika 6) ukupnog volumena 0,10 l, a volumen ispitivane otopine DCF bio je 0,08 l. Unutar reaktora okomito je bila postavljena kvarcna kiveta u kojoj je bila smještena UV lampa (ili UV-A_{365} ili UV-C_{254}) koja je bila spojena na izvor napajanja. Uz pomoć magnetske miješalice osigurana je homogenost otopine, a reaktor je zatvoren poklopcem na kojem se nalazi otvor za uzimanje uzoraka. Otopina DCF-a bila je izložena djelovanju UV-C_{254} i UV-A_{365} zračenja u fotoreaktoru. Lampa

(izvor zračenja) postavljena je u sredinu reaktora, a miješanje je postignuto pomoću magneta. Provedene su dvije vrste pokusa. U prvoj se skupini pratila kinetika razgradnje DCF-a, a dobiveni rezultati poslužili su za određivanje dosega kvanta zračenja DCF-a pri primijenjenim valnim duljinama zračenja, tj. ovisno o primijenjenom izvoru zračenja (UV-C_{254} i UV-A_{365}). Trajanje eksperimenata variralo je ovisno o izvoru zračenja koje se koristilo, te je iznosilo od 9 minuta do 29 sati za UV-$C_{254,}$ odnosno UV-A_{365}. Tijekom provedbe eksperimenata praćena je koncentracija DCF-a u cilju utvrđivanja njegove konverzije, što je bilo provođeno HPLC analizom za koju je minimalni alikvot uzorka uziman iz reaktora i odmah analiziran. Eksperimenti iz ove prve skupine ponavljani su i više od pet puta.



Slika 6. Shematski prikaz fotoreaktora; (1) stakleni reaktor, (2) kvarcna kiveta, (3) UV lampa, (4) otvor za uzimanje uzoraka, (5) izvor napajanja, (6) magnetna pločica, (7) kupelj za hlađenje, (PS) izvor napajanja

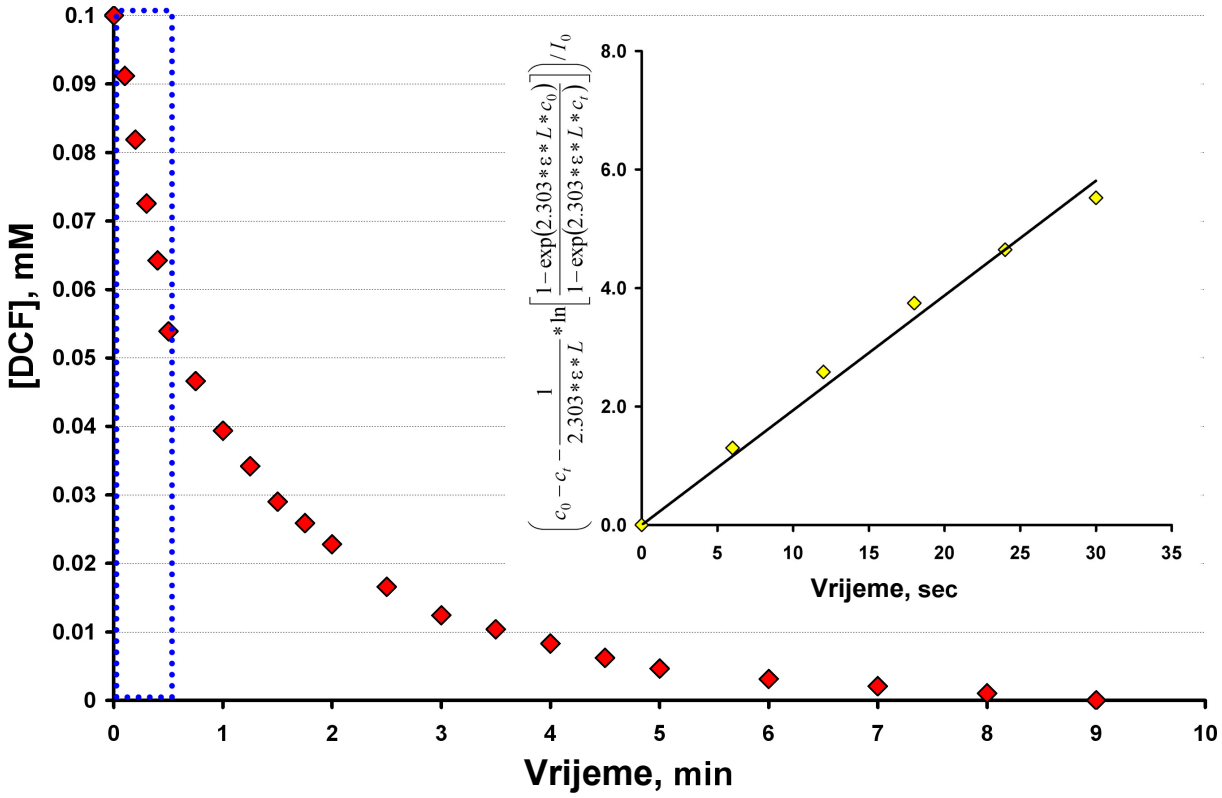
Eksperimenti druge skupine trajali su od 6,5 s do 9 min za UV-$C_{254,}$ te 22 min do 29 h za UV-A_{365} izvore zračenja. U ovom dijelu, eksperimenti su ponavljani minimalno tri puta. Tijekom ove grupe eksperimenata, sakupljeni su uzorci obrađene modelne vode DCF-a u

stupnjevima konverzije od 10% do potpunog uklanjanja DCF-a (10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 100%) te su u tim uzorcima određene promjene pokazatelja kvalitete vode, tj. TOC, KPK, BPK_5 i TU vrijednosti.

4. REZULTATI

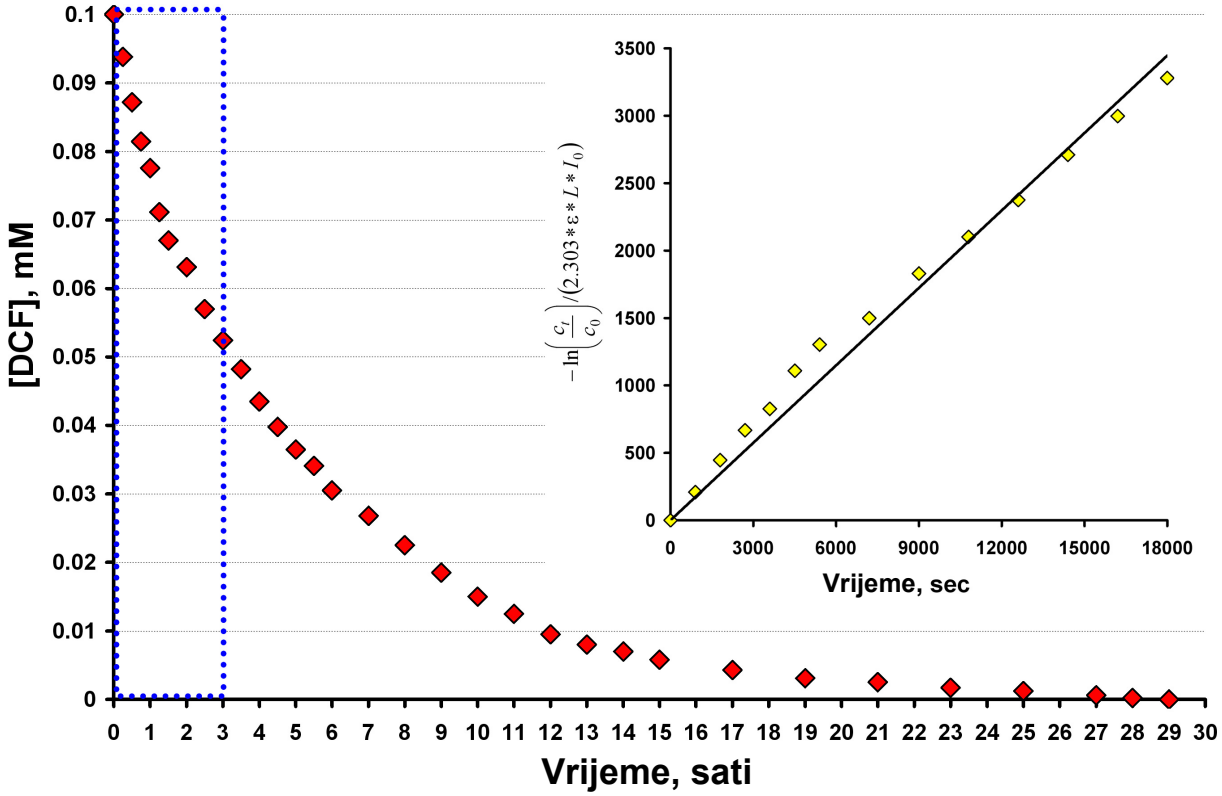
4.1. KINETIKA FOTOLIZE

Kinetika fotolitičke razgradnje DCF uz UV-C_{254} i UV-A_{365} izvore zračenja je prikazana na Slikama 7. i 8. Unutar slika je prikazan izračun dosega kvanta zračenja grafičkim putem. Općenito, kinetika fotolize ovisi o nekoliko glavnih parametara kao što su: molarni absorpcijski koeficijent (ε, M^{-1} cm^{-1}), doseg kvanta zračenja (Φ, mol $Einstein^{-1}$), intenzitet zračenja koji je direktno povezan sa fluksom fotona, valnoj duljini zračenja, dizajnu fotoreaktora kojim je određen put zračenja.[14] Odnos navedenih parametara i brzine fotolize može se prikazati putem semiemprijskog modela temeljenog na Lambert-ovom zakonu, a koji je prikaza jednadžbom (11) u podsekciji ***2.4.2 Kinetika fotolize***. U toj jednadžbi Φ_i, ε_i, I_0 i l, predstavljaju fizikalne značajke vrste i kao što su doseg kvanta zračenja i molarni absorpcijski koeficijent, te fluks fotona po volumenu reaktora i efektivni put zračenja.



Slika 7. Kinetika fotolize DCF-a primjenom UV-C zračenja

Kao što se mogu vidjeti rezultati fotolize DCF-a sa slike 7. i 8., razgradnja DCF-a je znatno brža uz korištenje UV-C izvora zračenja nego uz UV-A. Potpuna konverzija DCF-a u njegove razgradbene nusprodukte postignuta je unutar 9 minuta uz UV-C zračenje, dok je za isti rezultat pod UV-A svjetlom bilo potrebno čak 29 sati. Tako velika razlika u vremenima potrebnim za potpunu konverziju DCF-a bila je djelomično očekivana s obzirom na činjenicu da DCF absorbira zračenje uglavnom u nižem spektru (<300 nm), sa absorpcijskim maksimom pri 276 nm. Nadalje, molarni absorpcijski koeficijent određen na 254 nm je znatno veći nego onaj određen na 365 nm; 7562 $M^{-1}cm^{-1}$ >> 61 $M^{-1}cm^{-1}$, dok se primijenjeni izvori zračenja znatno razlikuju s obzirom na inducirani fluks fotona; P_0(UV-C)=1.037×10^{-6} > P_0(UV-A)=3.04×10^{-7} Einstein s^{-1}.



Slika 8. Kinetika fotolize DCF-a primjenom UV-A zračenja

Budući da su DCF modelne otopine imale sličan sastav tijekom rane faze fotolitičke obrade bez obzira na tip zračenja te da je reaktorski prostor bio isti kod oba tipa zračenja, može se zaključiti da su intenziteti primijenjenih izvora zračenja (te odgovarajući inducirani fluksevi fotona) kao i optička svojstva otopine DCF na primijenjenim valnim duljinama zračenja odredili kinetiku fotolize. Sukladno tome, uzimajući u obzir ranu fazu

fotolitičke obrade kada je DCF prevladavao u otopini i stoga absorbirao gotovo sve zračenje, jednadžba (11) se može pojednostavniti kako slijedi (13):[18]

$$r_{UV} = -\frac{dc_i}{dt} = \Phi_i \times I_0 \times \left[1 - \exp(-2.303 \times l \times \varepsilon_i \times c_i\right] \quad (13)$$

Treba naglasiti da u kasnijoj fazi obrade, kada nusprodukti prevladavaju nad početnim onečišćivalom, $\varepsilon_i\, c_i \approx \varepsilon_j\, c_j$ te $F_i \approx 1$.

Prema literaturi,[19] u slučaju kada je unutarnja optička gustoća otopine mala ($D=\varepsilon \times l \times c_i < 0.02$), kinetika fotolize se može prikazati jednadžbom (14):

$$r_{UV} = -\frac{dc_i}{dt} = \Phi_i \times I_0 \times \left(2.303 \times l \times \varepsilon_i \times c_i\right) \quad (14)$$

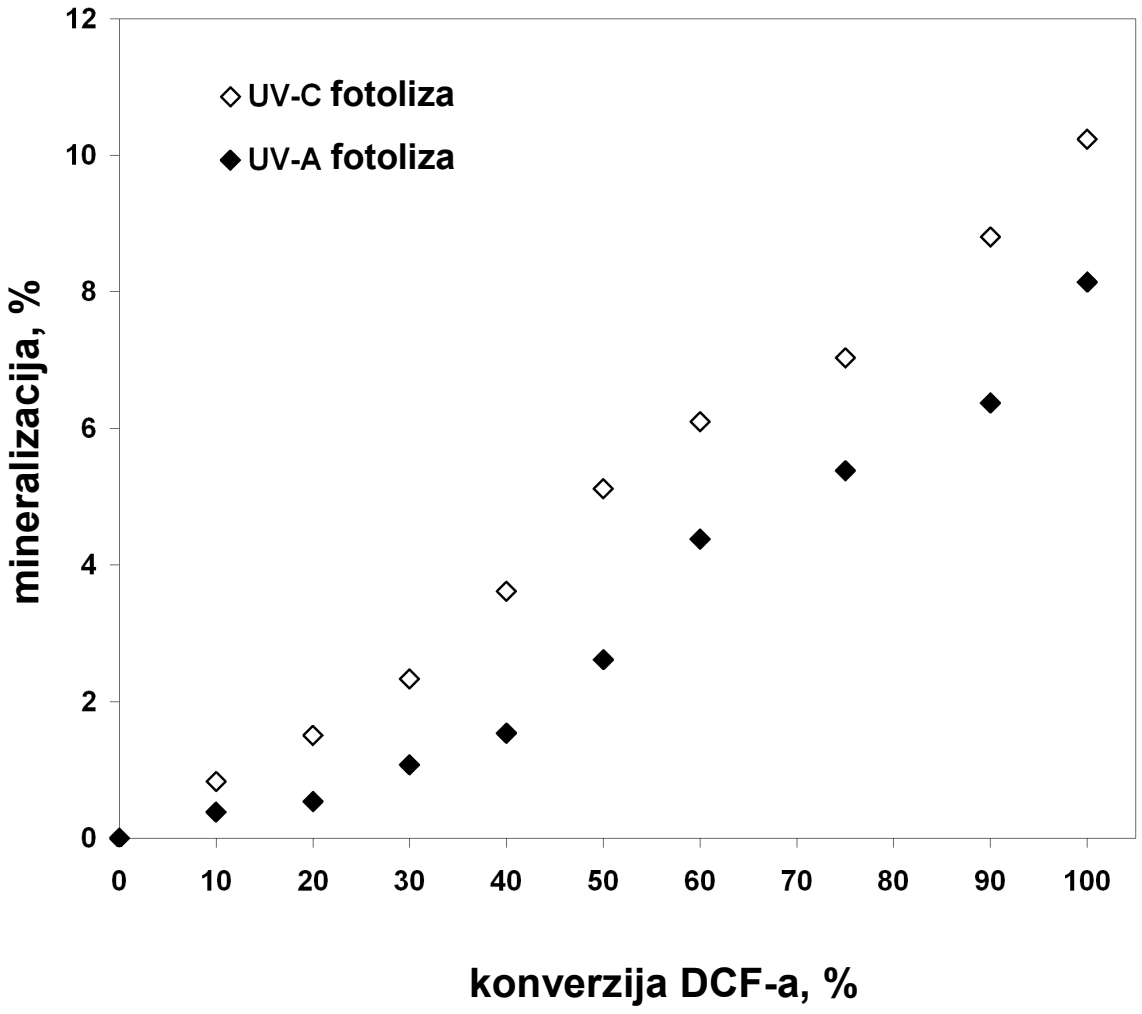
U ovom radu, vrijednost D za DCF otopinu je u slučaju UV-C zračenja (254 nm) bila 0.7562, i stoga je jednadžba (13) bila korištena za izračun dosega kvanta zračenja kod UV-C fotolize. Nasuprot tome, na 365 nm D=0.0061 što je zahtijevalo primjenu jednadžbe (14) za izračun dosega kvanta zračenja za DCF fotolizu pod UV-A zračenjem. Treba naglasiti da je prilikom izračuna dosega kvanta zračenja bilo razmatrano samo vrijeme obrade gdje je konverzija DCF-a pratila pseudo-linearan trend, tj. u ranoj fazi fotolize kada je DCF prevladavao nad nusproduktima u otopini (Slike 7. i 8.). Izračunate vrijednosti dosega kvanta zračenja se neznatno razlikuju s obzirom na primijenjeni tip zračenja: Φ_{254}=0.197 mol Einstein^{-1} ≈ Φ_{365}=0.191 mol Einstein^{-1}. Dobiveni rezultati su u skladu sa literaturnim podacima za doseg kvanta zračenja DCF-a. Tako su primjerice Keen i suradnici [20] dobili dosege kvanta zračenja DCF u rasponu od 0.18 do 0.21 za valne duljine zračenja ≥254 nm, dok su Wols i Hofman-Caris [21] prikazali srednju vrijednost DCF dosega kvanta zračenja na 254 nm od 0.292(±0.086).

Korištenjem ustanovljene kinetike fotolize DCF-a uz oba izvora zračenja (slike 7. i 8.) određena su vremena trajanja fotolitičke obrade otopine DCF-a koja odgovaraju zadanim postocima konverzije u rasponu od 10 do 100, te su daljnji eksperimenti bili provođeni sa ciljem usporedbe pokazatelja kvalitete vode u tako određenim kontrolnim točkama fotolitičke obrade DCF-a.

4.2. OKOLIŠNI ASPEKTI FOTOLITIČKE OBRADE

Vrijednosti pokazatelja kvalitete vode: TOC, KPK, BPK_5 i TU, kojima se određuje stupanj mineralizacije, biorazgradivost te toksičnost bili su uspoređivani s obzirom na tip zračenja u gore spomenutim kontrolnim točkama koje odgovaraju stupnjevima konverzije DCF-a (od 10 do 100%). Razlog tome je činjenica da se stvarna vremena fotolitičke obrade znatno razlikuju (9 min i 29 sati potrebno za potpunu razgradnju DCF-a uz UV-C i UV-A zračenje) te se ne bi mogla provesti stvaran usporedba, dok se na primijenjeni način može procijeniti doprinos DCF te nastalih intermedijera vrijednostima pokazatelja kvalitete vode, kao i potencijalne razlike u razgradnim mehanizmima s obzirom na tip zračenja.

Na Slici 9. su prikazani stupnjevi mineralizacije otopine DCF-a u kontrolnim točkama (stupnjevima konverzije DCF-a).

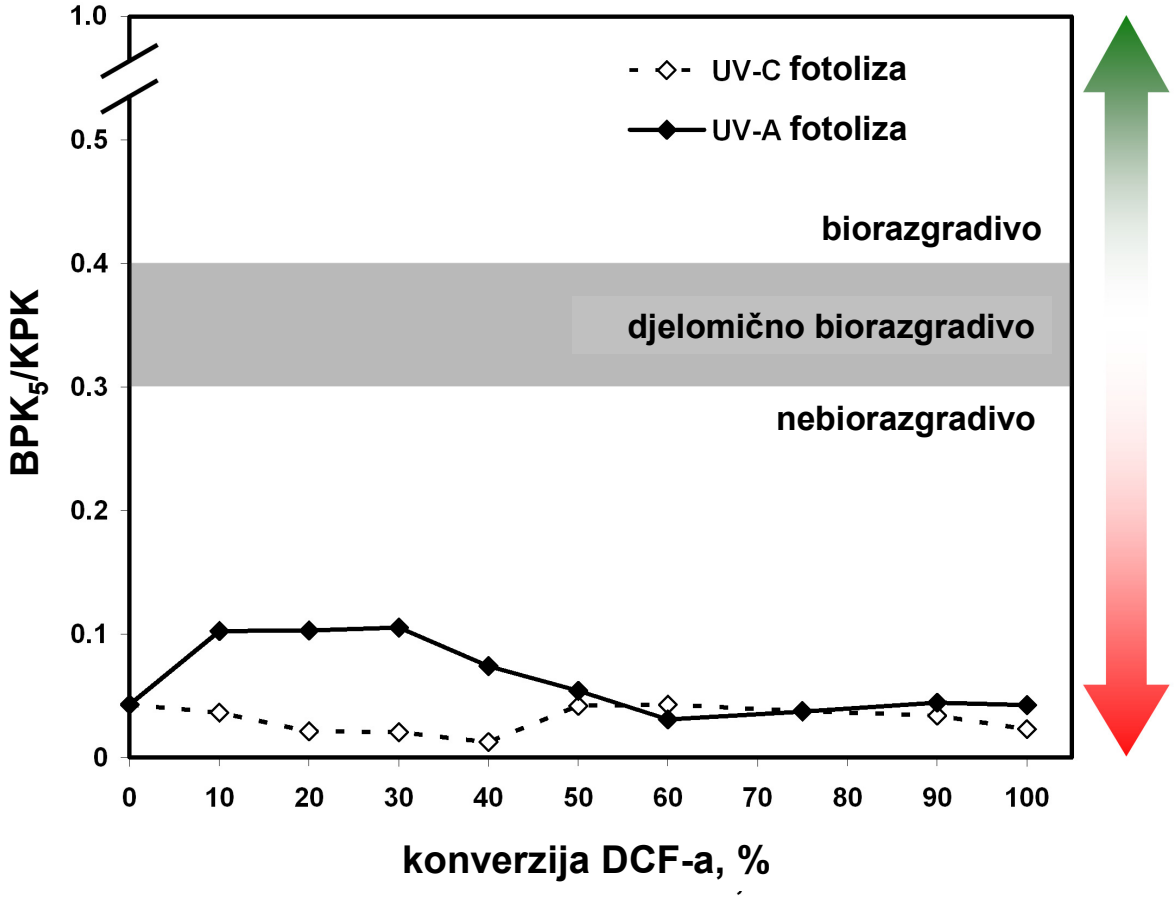


Slika 9. Usporedba mineralizacije DCF otopine pod UV-C i UV-A zračenjem

Iako razlike s obzirom na tip zračenja nisu velike; nakon postizanja 40% konverzije DCF-a postotak mineralizacije se kreće oko 2% u korist UV-C fotolize, uzimajući u obzir da je konačni stupanj mineralizacije postignut pri potpunom uklanjanju DCF-a bio 10.2 % uz UV-C, te 8.1 % uz UV-A zračenje, postignuta razlika se može smatrati značajnom. Također, budući da su stupnjevi mineralizacije uspoređeni pri istim preostalim koncentracijama DCF-a u sustavu, može se zaključiti da u slučaju brže mineralizacije uz UV-C zračenje nastaju intermedijeri koji imaju tendenciju daljnjeg bržeg raspada fotolitičkim mehanizmom nego što je to slučaj kod UV-A zračenja. To se posebice može zaključiti za rezultate postignute pri manjim stupnjevima konverzije DCF-a, gdje se vide znatnije razlike u trendu kinetike mineralizacije. Tako kinetika mineralizacije uz UV-C zračenje prati pseudo-linearan trend tijekom cijelog promatranog perioda obrade, dok mineralizacija uz UV-A zračenje poprima takav trend tek nakon postizanja 40 % konverzije DCF-a (Slika 9.). Uzimajući u obzir da mehanizam direktne fotolize ne podrazumijeva nastanjenje visoko reaktivnih radikalskih vrsta kao kod AOP-a, nego foto-transformaciju prisutnih spojeva uslijed pobuđivanja njihove strukture UV zračenjem pri specifičnoj valnoj duljini i stoga energiji zračenja,[14] može se zaključiti da zračenje pri nižim valnim duljinama (koje je karakterizirano višom energijom zračenja) uzrokuje nastajanje kemijskih vrsta koje imaju tendenciju bržeg daljnjeg raspada do vrsta nižih molekulskih masa koje su prekursori za krajnje produkte mineralizacije; CO_2 i H_2O. Brža mineralizacija pri UV-C zračenju je bila djelomično i očekivana na DCF, jer razgradnjom nastaju aromatski spojevi koji uglavnom absorbiraju UV zračenje pri nižim valnim duljinama kao i sami DCF. Ipak, može se zaključiti da fotolizom nastaju organski radikali koji potiču daljnju razgradnju sve do mineralizacije. Naime, prekursori mineralizacije, tj, lančani spojevi sa 4 i manje C atoma, abosrbiraju pri još nižim valnim duljinama (<230 nm) te se ne mogu razgraditi mehanizmom direktne fotolize.[22]

Na Slici 10. je prikazana promjena biorazgradivosti DCF otopine tijekom fotolize UV-C i UV-A zračenjem. Općenito, biorazgradivost kao pokazatelj kvalitete vode se može odrediti putem BPK_5/KPK omjera – smatra se da kad je $BPK_5/KPK \geq 0.4$ da je voda podložna biološkoj razgradnji, tj. da je biorazgradiva.[23] Iz Tablice 1, te Slike 9., jasno je vidljivo da otopina DCF-a nije biorazgradiva; $BPK_5/KPK=0.043$. Primjenom fotolitičke obrade može se vidjeti da dolazi do promjene BPK_5/KPK omjera s obzirom na postotak konverzije DCF-a, ali niti u jednom trenutku otopina DCF-a ne postaje biorazgradiva. Takav rezultat ukazuje da su i intermedijeri nastali direktnom fotolizom također ne biorazgradivi, te da je potrebna znatno učinkovitija metoda obrade nego što je fotoliza,

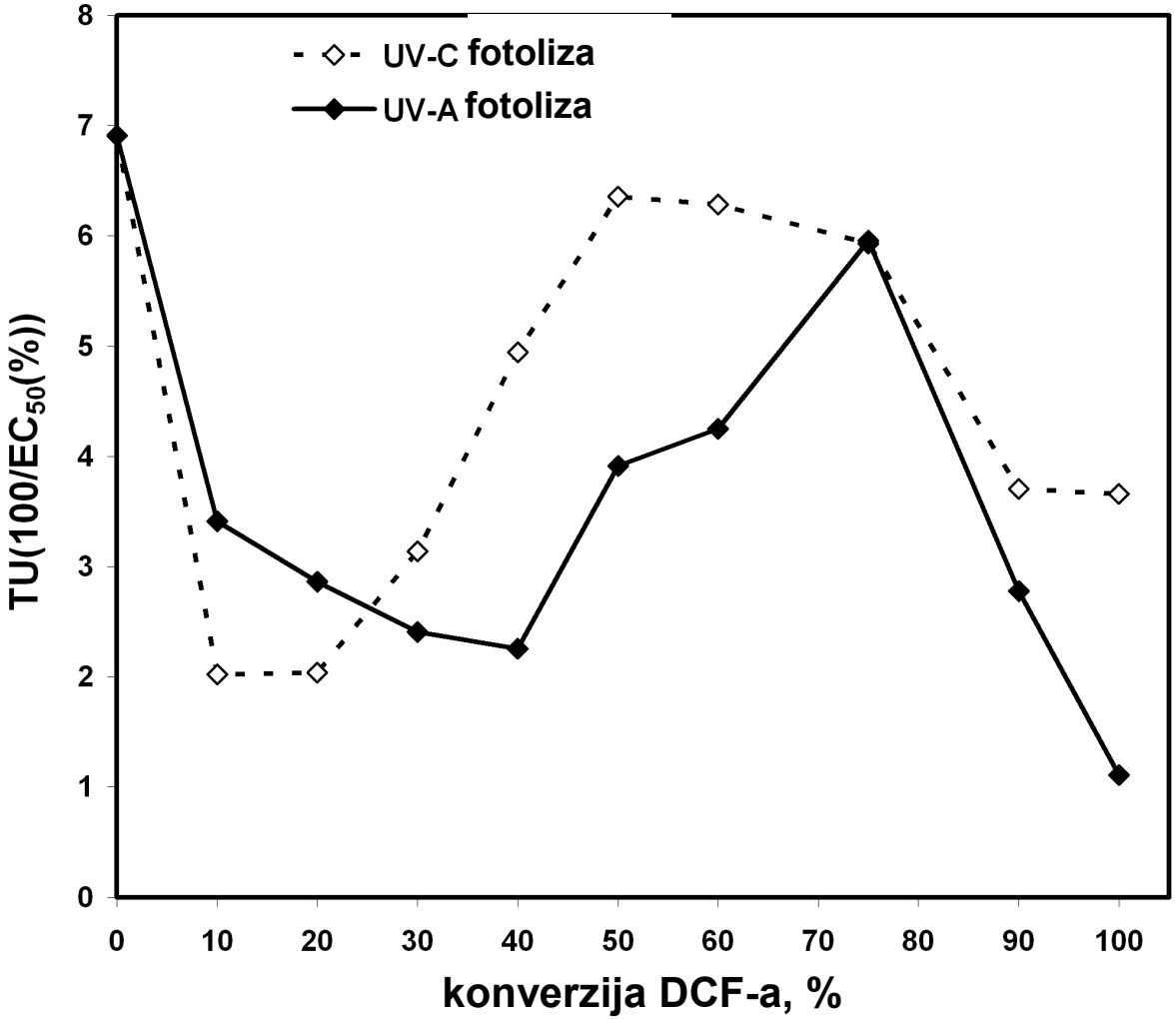
primjerice neki od AOP-a. Također, razlike promjenama BPK_5/KPK omjera s obzirom na tip zračenja ukazuju na različite nusprodukte s obzirom na tip zračenja, posebice u prvom dijelu obrade (do 50% konverzije DCF-a), dok daljnjom razgradnjom DCF-a BPK_5/KPK omjeri poprimaju gotovo istovjetne vrijednosti (Slika 10.). Takve sličnosti su već primjerene i kod kinetike mineralizacije (Slika 9.) gdje u sličnom stadiju obrade, tj. sličnom postotku prisutnosti DCF-a mineralizacije poprimaju istu kinetiku.



Slika 10. Usporedba biorazgradivosti DCF otopine pod UV-C i UV-A zračenjem

Na Slici 11. je prikazana promjena toksičnosti DCF otopine pod djelovanjem UV-C i UV-A zračenja. Može se vidjeti da je DCF otopina znatno toksična (Slika 12., TU=6.91), što proizlazi iz činjenice da je početna koncentracija DCF-a 29.6 mg/L a EC_{50}(DCF)=4.47 mg/L (Tablica 1.), odnosno početna koncentracija DCF je 6.6 puta veća od EC_{50} vrijednosti. Ipak, može se vidjeti da primjenom fotolitičke obrade DCF-a, tj. njegovom razgradnjom direktno fotolizom nastaju manje toksični nusprodukti; kod UV-C zračenja TU vrijednost pada na 2 prilikom 20 i 30 % konverzije DCF-a, dok kod UV-A zračenja TU vrijednosti imaju silazan trend tijekom 10, 20, 30 i 40% konverzije DCF-a sve do

postizanja TU=2.2. Nakon toga pada dolazi opet do porasta TU vrijednosti kod oba tipa zračenja, gotovo na vrijednosti koje odgovaraju početnoj toksičnosti DCF otopine, što ukazuje na nastajanje toksičnih nusprodukata napredovanjem fotolitičke razgradnje DCF-a i njegovih nusprodukata. Ipak, nakon postizanja tih visokih vrijednosti TU-a, ponovo dolazi do znatnog pada toksičnosti, u slučaju UV-A zračenja čak ispod TU=1. Kao i kod usporedbe biorazgradivosti, ni kod toksičnosti nisu zabilježeni znatni odmaci u trendovima TU vrijednosti s obzirom na tip zračenja; promjene vidljive na Slici 12. mogu se pripisati sporijem ili bržem nastajanju određenih nuspordukata. Tako se primjerice porast toksičnosti tijekom fotolize može pripisati nastajanju hidroksiliranih struktura koje mogu prijeći u kinonkse, a valja naglasiti da su obje vrlo toksične.[24,25]



Slika 10. Usporedba toksičnosti DCF otopine pod UV-C i UV-A zračenjem

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu istraživana je direktna fotoliza uz korištenje UV-C_{254} i UV-A_{365} izvora zračenja za obradu modelne otpadne vode diklofenaka. Provedbom eksperimenata utvrđeno je da se ovim metodom diklofenak može ukloniti iz vode. Ustanovljeno je da je fotoliza uz UV-C znatno brža (potpuno uklanjanje DCF-a za 9 min), dok je primjenom UV-A zračenja za isti učinak bilo potrebno 29 sati.

Kinetika mineralizacije uz UV-C zračenje prati pseudo-linearan trend tijekom cijele obrade, dok kod primjene UV-A zračenja mineralizacija takav trend poprima nakon postizanja 40% konverzije DCF-a. To se može pripisati nastajanju intermedijera pod UV-C zračenju koji se brže razgrađuju, to jest mineraliziraju, nego što je to slučaj pod UV-A zračenju. Što se tiče biorazgradivosti, ispitivana voda, kao ni intermedijeri nastali utjecajem direktne fotolize, nisu biorazgradivi s obzirom da je početni omjer BPK_5/KPK=0.043, te nije prešao tijekom promatranog period obrade 0.11, dok bi isti taj pokazatelj za biorazgradivu vodu bio $\geq$0.4.

Ispitivanjem toksičnosti utvrdilo se da je otopina DCF-a znatno toksična (TU=6.91), a razlog tome je razmjerno visoka početna koncentracija DCF-a od 29.6 mg/l. No, primjenom UV-A i UV-C tipova zračenja dolazi do nastajanja produkata koji su manje toksični pri čemu je toksičnost znatno opada tijekom fotolitičke obrade (TU$\approx$2). Ipak, tijekom obrade, dolazi i do rasta iste na gotovo početne vrijednosti, te na kraju do ponovnog pada što se može tumačiti kao posljedica nastajanja nusprodukata različite toksičnost.

Krajnje se može zaključiti da je primjena fotolize uz različite tipove izvora zračenja učinkovita do određene mjere, što bi značilo da se diklofenak može na taj način ukloniti, uspješnije uz UV-C zračenje. Ipak, što se tiče biorazgradivosti, potrebno je razviti učinkovitiju metodu. Primjerice, može se očekivati da bi dodatkom oksidansa kod UV-C zračenja ili katalizatora kod UV-A zračenja, poboljšanje kvalitete vode prema primijenjenim pokazateljima (TOC, BPK_5/KPK i TU) bilo znatno zamjetnije.

6. LITERATURA

1. Tušar, B., Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode sa zakonskom regulativom, Croatia knjiga, Zagreb, Hrvatska, 2004., str. 9-27.

2. Manahan, S. E., Environmental science, technology and chemistry, CRC Press, Boca Raton, SAD, 2000., str. 184-186.

3. Michael, I., Frontistis, Z., Fatta-Kassinos, D., removal of pharmaceuticals from environmentally relevant matrices by advanced oxidation processes (AOPs), u: Petrovic, M., Perez, S., Barcelo, D., Comprehensive analytical chemistry: analysis, removal, effects and risk of pharmaceuticals in the water cycle, Volume 62, Elsevier, Amsterdam, Nizozemska, 2013, str. 345-407.

4. Šimunović, I., Uređenje voda, Hrvatska sveučilišna naklada, Zagreb, Hrvatska, 2013., str. 16-25.

5. Petrović, M., Tomašić, V., Macan, J., Zagađenje okoliša, u: Kaštelan- Macan, M., Petrović, M., Analitika okoliša, HINUS & Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, Hrvatska, 2013., str. 51-101.

6. Rimkus, G., Polycyclic musk fragrances in the aquatic environmental, *Toxicological Letters* **111** (1999) 37-56.

7. EU, Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, *Official Journal of European Community* **226** (2013) 1-17.

8. Bujas, N., Antolić, J., Medić, Đ., Prijedlog Europskog zakonodavstva o dopuni liste prioritetnih i prioritetnih opasnih tvari, *Hrvatske vode* **86** (2013) 328-332.

9. Zhang, N., Liu, G., Liu, H., Wang, Y., He, Z., Wang, G., Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: effect of different forms of nitrogen and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, **192** (2011), str.411-418

10. Juretić, D., Kušić, H., Bolanča, T., Ukić, Š., Lončarić Božić, A., Fotolitička razgradnja diklofenaka u vodenom mediju, Knjiga sažetaka, X. Susret mladih kemijskih inženjera, Sveučilište u Zagrebu (2014).

11. Droste, R. L., Theory and prctice of water and wastewater treatment, John Wiley and Sons, New York, SAD, 1997., str.625.-628.

12. Kušić, H., Smanjenje organskog opterećenja obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska, 2006.
13. Vujević, D., Uklanjanje organskih tvari iz obojenih otpadnih voda primjenom naprednih oksidacijskih procesa, Doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, Hrvatska, 2007.
14. Beltran, F. J., Ozone-UV radiation-hydrogen peroxide oxidation technologies, u: Tarr, M. A. (ur.), Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications, Marcel Dekker, Inc. New York, SAD, 2003., str. 1-77.
15. Bartels, P., Tumpling, W. Jr., Solar radiation influence on the decomposition process of diclofenac in surface waters, *Science of the Total Environment*, **374** (2007) 143-155.
16. Krebel, M., Kušić, H., Koprivanac, N., Meixner, J., Lončarić Božić, A., Treatment of chlorophenols by UV-based processes: correlation of oxidation by-products, wastewater parameters and toxicity, *Journal of Environmental Engineering* **137** (7) (2011) 639-649.
17. Kušić, H., Juretić, D., Koprivanac, N., Marin, V., Lončarić-Božić, A., Photooxidation processes for an azo dye in aqueous media: Modeling of degradation kinetic and ecological parameters evaluation, *Journal of Hazardous Materials*, **185** (2011) 1558–1568.
18. Gimeno, O., Carbajo, M., Beltran, F.J., Rivas, F.J., Phenol and substituted phenols AOPs remediation, *Journal of Hazardous Materials* **B119** (2005) 99-108.
19. Nicole, I., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J.P., Bonnel, C., Utilisation du rayonnement ultraviolet dans le traitement des eaux: mesure du flux photonique par actinometrie chimique au peroxyde d'hydrogene: Use of U.V. radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry, *Water Research* **24**(2) (1990) 157-168.
20. Keen, O. S., Thurman, E. M., Ferrer, I., Dotson, A., O., Linden, K., G., Dimer formation during UV photolysis of diclofenac, *Chemosphere* **93** (2013) 1948-1956.
21. Wols, B.A., Hofman-Caris, C.H., Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water, *Water Research* **46** (9) (2012) 2815–2827.
22. Juretic, D., Kusic, H., Dionysiou, D.D., Loncaric Bozic, A., Environmental aspects of photooxidative treatment of phenolic compounds, *Journal of Hazardous Materials*, **262** (2013) 377-386.
23. Farré, M.J., Franch, M.I., Ayllón, J.A., Peral, J., Domènech, X., Biodegradability of treated aqueous solutions of biorecalcitrant pesticides by means of photocatalytic ozonation, *Desalination* **211** (2007) 22-33.

24. Calza, P., Massolino, C., Pelizzetti, E., Photo-induced transformation of hexaconazole and dimethomorph over TiO_2 suspension, *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **200** (2008) 356-363.
25. Calza, P., Massolino, C., Pelizzetti, E., Minero, C., Solar driven production of toxic halogenated and nitroaromatic compounds in natural seawater, *Science of the Total Environment* **398**(1-3) (2008) 196-202.

ŽIVOTOPIS

Osobni podaci

Ime i prezime: Žaklina Đuranec
Datum rođenja: 22.03.1993.
Adresa: Donji Dubovec 8, 48260 Križevci
Telefon: 098/9920-320
E-mail: zduranec@fkit.hr

Obrazovanje

- Osnovna škola Ljudevita Modeca, Križevci
- Gimnazija Ivana Zakmardija Dijankovečkoga, Križevci
- Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnolohije

Poznavanje jezika

- Engleski jezik
- Njemački jezik

Rad na računalu

- MS Office, Power Point, Word, Excell