

FOTOKATALITIČKA DEGRADACIJA IBUPROFENA PRIMENOM MEŠANIH OKSIDNIH ZnO/SnO₂ NANOFOTOKATALIZATORA**PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF IBUPROFEN USING MIXED OXIDE ZnO/SnO₂ NANOFOTOCATALYSTS**

Jelena Stojančev, Ivana Mihajlović, Mladenka Novaković, *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad*

Oblast – ZAŠTITA ŽIVOTNE SREDINE

Kratak sadržaj – U radu je ispitivana fotokatalitička degradacija ibuprofena primenom mešanih oksidnih ZnO/SnO₂ nanofotokatalizatora. Fotokatalitička degradacija ibuprofena sprovedena je u vodenom rastvoru na sobnoj temperaturi. Efikasnost uklanjanja ibuprofena, u toku 60 minuta pokazala je tendenciju rasta, od 27,01 % do 90,81 %.

Ključne reči: fotokatalitička degradacija

Abstract - Photocatalytic degradation of ibuprofen was investigated using mixed oxides ZnO/SnO₂ nanophotocatalyst. Photocatalytic degradation of ibuprofen was carried out in aqueous solution at room temperature. Removal efficiency of ibuprofen, in the period of 60 minutes showed a tendency to increase, from 27.01 % to 90.81 %.

Keywords: Photocatalytic degradation

1. UVOD

Kontinualni proces industrijalizacije i urbanizacije, kako zbog porasta stanovništva i krčenja šuma, tako i globalno sve većeg zagađenja, ima negativne posledice po iscrpljenje dostupnih resursa. Moderan život danas se ne može zamisliti bez upotrebe brojnih komercijalnih proizvoda koji donose sa sobom i neželjene efekte na okolinu.

Posle upotrebe, molekuli jedinjenja se pod uticajem vazdušnih struja ili kretanjem vode mogu transportovati u druge medijume životne sredine – u dublje slojeve zemljišta ili lateralno po površini vodenog medijuma.

Glavne zagađujuće materije u vodi su polutanti koji mogu dospeti u vodu sredinu direktno iz industrijskih postrojenja i fabrika za tretman otpadnih voda ili indirektno poljoprivrednom proizvodnjom, tokom koje pesticidi i farmaceutici koji se koriste u lečenju životinja, spiraju sa zemljišta i tako dospevaju u vodotokove [1].

Emergentne supstance (eng. emerging substances) su specifična grupa jedinjenja prepoznatih kao zagađujuće materije, koje se dominantno generišu sintezom u okviru različitih industrijskih grana kao što su hemijska, petrohemijska, metalna i farmaceutska industrija.

S obzirom na to da ovakva vrsta supstanci predstavlja rizik za kvalitet okoline i zdravlje ljudi, u okviru NORMAN projekta [2] one se navode kao emergentne supstance koje se detektuju u životnoj sredini i koje bi trebalo da budu uzete u obzir za definisanje budućih monitoring programa.

Na NORMAN-ovoj listi nalaze se emergentne supstance (EmS) kao što su: površinski aktivne materije, vatrootporne supstance, farmaceutici, proizvodi za ličnu i kućnu higijenu, dezinfekciona sredstva, kozmetički proizvodi, aditivi i agensi, antioksidansi, usporivači gorenja, aditivi u preradi nafte i naftnih derivata, biološki metaboliti i toksini steroidi, supstance koje ometaju rad endokrinog sistema, pesticidi i proizvodi njihove degradacije, katjoni teških metala, antikoroziivi, boje, lakovi, psihoaktivne supstance, proizvodi za zaštitu bilja. Lista EmS danas broji 1036 supstanci (lista od februara 2016.). Spisak supstanci se svake godine proširuje i dopunjuje novoprepoznatim supstancama sa emergentnim karakteristikama i delovanjem [2]. EmS predstavljaju grupu sintetizovanih ili prirodnih jedinjenja – molekula supstanci koje su početkom 21. veka prepoznate kao potencijalno hazardne i veoma toksične komponente čije delovanje se može ispoljiti kroz mutagene, kancerogene i teratogene efekte.

EmS su primećene u skoro svim medijumima životne sredine, zahvaljujući raznovrsnosti fizičko-hemijskih osobina i fenomenima difuzije i raspodele, transportuju se i akumuliraju u biotskim i abiotskim matriksima [3]. Sve veća kontaminacija životne sredine hiljadama industrijskih i prirodnih hemijskih jedinjenja jedan je od ključnih ekoloških problema sa kojima se čovečanstvo danas suočava.

Bez obzira na to što je većina EmS prisutna u životnoj sredini dugo, delovanje i sudbina supstanci još uvek nisu prepoznate, zbog čega ne postoji regulativa korišćenja i ispuštanja u životnu sredinu. Kako bi se postigla sveobuhvatna zaštita, kako bi se poboljšao i sačuvao kvalitet površinskih i podzemnih voda neophodno je uvođenje monitoring programa usklađenih zakonskom regulativom.

Uklanjanje aktivnih komponenti farmaceutika i drugih supstanci koje prolaze kroz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda u skoro nepromenjenim formama, predstavlja doprinos društva narušenoj prirodnoj ravnoteži.

U istraživanjima iz sličnih oblasti, neophodno je prepoznati i razumeti složenost ponašanja EmS u životnoj

NAPOMENA:

Ovaj rad proistekao je iz master rada čiji mentor je bila doc. dr Ivana Mihajlović.

sredini. Nekoliko aspekata kao što su definisanje ciljeva, pravilno uzorkovanje i rukovanje analizama, procena i poređenje rezultata bi trebalo da pruži praktične rezultate i izbere najefikasnijih tehnologija za postavljena realna očekivanja.

EmS spadaju u supstance koje predstavljaju prioritet u istraživanjima narednih godina u njihovoj kvantifikaciji u životnoj sredini, ispitivanju akutnih i hroničnih uticaja na živi svet, ispitivanje tehničkih sredstava za njihovo uklanjanje ili ograničavanje emisija takvih vrsta supstanci.

2. FARMACEUTICI U ŽIVOTNOJ SREDINI

Danas je voda u mnogim zemljama prirodan resurs koji teži oskudaciji, stoga postoji veliko interesovanje za tehnologijama koje bi mogle efikasno eliminisati negativna dejstva polutanata koji su prisutni u otpadnim vodama i nakon samog tretmana otpadne vode.

U tom smislu postoji velika istraživačka aktivnost koja se odnosi na razvoj naprednih tehnologija oksidacije koje teže da se farmaceutici razgrade ili transformišu do manje toksičnih jedinjenja ili potpuno mineralizuju do ugljen-dioksida i vode.

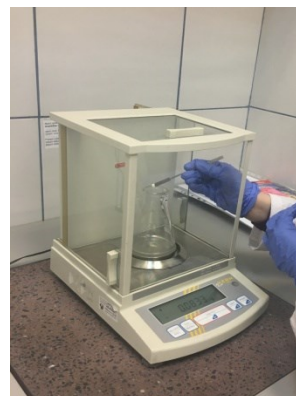
Farmaceutici obuhvataju više grupa u koje se svrstavaju i antiinflamatorni farmaceutici, antibiotici, antidepresivi, analgetici.

Kontaminacija životne sredine farmaceuticima je veoma frekventna. Povećana upotreba farmaceutika dovela je do rastuće zabrinutosti, s obzirom na nepoznate posledice prisustva u različitim medijumima životne sredine. Zabeležena je akumulacija farmaceutika u površinskim i podzemnim vodama, potvrđujući nedostatke sistema za tretmane otpadnih voda pre ispuštanja u životnu sredinu. Glavni razlog pojave u životnoj sredini jeste to da se određene doze iskorišćenih farmaceutika ne apsorbuju u telu čoveka, već se većina farmaceutskih jedinjenja izluči. Većina zagađujućih supstanci ove vrste predstavljaju razlog za zabrinutost, iako se nalaze u tragovima, zbog toksičnosti i potencijalnih rizika po okolinu i zdravlje ljudi. Farmaceutici su prirodna ili sintetički dobijena jedinjenja proizvedena kao društveno značajni proizvodi. Aktivne komponente farmaceutika predstavljaju kompleksne molekule sa različitom funkcionalnošću, fizičko-hemijskim i biološkim parametrima. Pri uslovima koji vladaju u životnoj sredini, molekuli farmaceutika mogu biti kompleksni za kvantifikovanje i uklanjanje. Farmaceutici su od posebnog značaja zbog razlike u pojavi, sudbini i uticaju na čoveka ili druge organizme. Nakon što dospeju u životnu sredinu, aktivne komponente farmaceutika podležu raznim strukturnim promenama pod uticajem biotičkih i abiotičkih procesa. Zabrinutost zbog prisustva antiinflamatornih farmaceutskih jedinjenja u životnoj sredini prvobitno je nastala kada je objavljeno da su lešinari ugroženi zbog prisustva diklofenaka u hrani, odnosno koncentracije diklofenaka pronađene su u mrtvim životinjama kojima su se lešinari hranili [4]. Istraživanja iz 2014. godine pokazuju da nesteroidni antiinflamatorni farmaceutici, kao što su diklofenak, ibuprofen i acetaminofen uzrokuju oštećenje DNK molekula, sa genotoksičnošću kod nekih vrsta riba [5]. Polutanti koji su do danas detektovani u životnoj sredini i poznato je da se nalaze u prirodi kao posledica

antropogenog delovanja, farmaceutski proizvodi, su bioaktivna jedinjenja koja su proizvedena tako da budu efikasna i pri niskim koncentracijama, te se stalnim ispuštanjem u prirodne ekosisteme ometa čitav životni ciklus vodenih vrsta i kvalitet okoline. Konvencionalna postrojenja za preradu otpadnih voda nisu dizajnirana za potpuno uklanjanje jedinjenja kao što su farmaceutici. Prema tome, postoji tendencija pojave određenih koncentracija farmaceutika i u vodi za piće. Postoji hitna potreba za razvojem novih materijala i tehnika koji će se koristiti za uklanjanje polutanata.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Odgovarajuće mase mešavine nanokatalizatora ZnO/SnO₂ od 40 mg su odmerene u dva odvojena erlenmajera korišćenjem analitičke vage (Slika 1). Standardni rastvor ibuprofena je napravljen razlaganjem 10 mg analitičkog standarda u 50 mL acetonitrila (dobijena koncentracija je iznosila 200 mg/L). Ciljana koncentracija ibuprofena dobijena je razblaživanjem standardnog rastvora u 100 mL ultračiste vode i iznosila je 5,88 mg/L. Uzorci su postavljeni na magnetnu mešalicu (Slika 2) dok je lampa sa UV zračenjem bila upaljena (Slika 3).



Slika 1. Analitička vaga

Pre samog početka eksperimenta, uzet je jedan blank bez prisustva katalizatora. Vremenski interval uzimanja uzoraka od 10 mL bio je od 5 do 60 minuta, u vremenskim intervalima od 5, 10, 20, 30, 40, 50 i 60 minuta. S obzirom na to da su uzorci sadržali mešavinu nanokatalizatora ZnO/SnO₂, dodatno su profiltrirani kroz 0,45 μm Syringe filtere kako bi se sprečila zamućenost vodenog rastvora. Nakon svake filtracije, 1 mL svakog od alikvota je prenešen u HPLC vijale zapremine od 1,5 mL. Fotokatalitička degradacija ibuprofena sprovedena je u vodenom rastvoru na sobnoj temperaturi.

Merene su promene koncentracije ibuprofena i efikasnost degradacije u zavisnosti od vremena mešanja. Eksperiment je izveden u uslovima mračne prostorije gde je ultraljubičasto zračenje čiji je izvor bio živina lampa kontinualno osvetljavalo rastvor na sobnoj temperaturi. Metodom heterogene fotokatalize (pod konstantnim dejstvom UV zračenja, uz prisustvo mešavine fotokatalizatora) praćena je razgradnja ibuprofena u vodenom rastvoru.



Slika 2. Magnetna mešalica

HPLC metoda za analizu degradacije ibuprofena se sastojala od dve mobilne faze: 50% - 0,1% sirćetne kiseline u ultračistoj vodi i 50% acetonitrila. Razdvajanje je bilo izokrasko, i retenciono vreme ibuprofena iznosilo je 11 minuta ($r_t=11$ min). Talasna dužina koja je podešena za ibuprofen je bila 220 nm, a protok mobilnih faza iznosio je 0,8 mL/min.



Slika 3. Uređaj za UV zračenje

Eksperimentalni deo istraživanja je sproveden u Laboratoriji za monitoring deponija, otpadnih voda i vazduha, na Departmanu za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, na Fakultetu tehničkih nauka.

4. KINETIKA HETEROGENE FOTOKATALIZE

Hemijska kinetika se bavi eksperimentalnim određivanjem i teorijskom analizom promene količine supstance (obično koncentracije) u funkciji vremena, odnosno brzinom odvijanja reakcije.

Za kinetičku interpretaciju rezultata fotokatalitičke razgradnje organskih jedinjenja u prisustvu katalizatora, najčešće se koristi Langmuir- Hinšelvudov (engl. Langmuir-Hinshelwood) kinetički model. Kinetika degradacije farmaceutika je kvantifikovana fitovanjem eksperimentalnih podataka u kojima promena koncentracije zavisi od vremena:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (1)$$

gde je k - eksperimentalno određena konstanta brzine fotokatalitičke degradacije, C_0 - početna koncentracija reaktanata, a C - koncentracija reaktanata u trenutku t . Na osnovu formule (1) sledi da linearna zavisnost između $\ln(C_0/C)$ i vremena ozračivanja t ukazuje na brzinu fotokatalitičke degradacije.

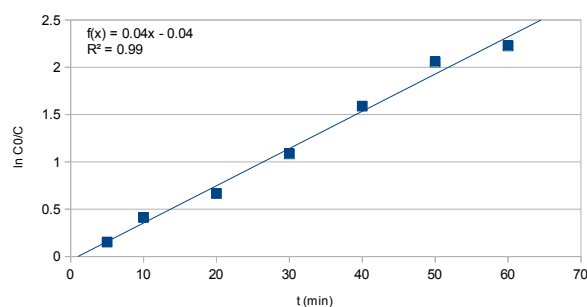
5. REZULTATI I DISKUSIJA

Na osnovu obrade eksperimentalnih podataka konstantovano je da mešavina nanočestičnog praha ZnO i SnO₂ poseduje izrazite fotokatalitičke sposobnosti kada je u pitanju degradacija ibuprofena. Procenat uklanjanja ibuprofena iz vodenog rastvora u prisustvu mešavine nanokatalizatora ZnO i SnO₂ prikazan je u tabeli 1:

Tabela 1: Efikasnost uklanjanja ibuprofena tokom 60 min

Vreme zračenja	Koncentracija ibuprofena [mg/L]	Procenat uklanjanja	%
5	4,29	0,27	27,01
10	3,31	0,44	43,68
20	2,57	0,56	56,33
30	1,69	0,71	71,30
40	1,02	0,83	82,69
50	0,64	0,89	89,17
60	0,54	0,91	90,81

Prikazani rezultati ukazuju na sposobnost fotokatalitičke degradacije ibuprofena u vodenom rastvoru. Efikasnost uklanjanja, odnosno degradacije ibuprofena, u toku 60 minuta ima tendenciju rasta, odnosno koncentracija ibuprofena u vodenom rastvoru se smanjuje tokom mešanja u vremenskom periodu od 60 minuta. Početna koncentracija ibuprofena od 5,88 mg/L se tokom 60 minuta eksperimentalnog dela smanjila na 0,54 mg/L, odnosno uklonilo se 90,81 % ukupne rastvorene koncentracije ibuprofena u vodenom rastvoru.



Slika 4. Zavisnost relativne promene koncentracije ibuprofena od vremena ozračivanja

Koristeći podatke iz Tabele 1 i formulu (1) prikazana je linearna zavisnost između $\ln(C_0/C)$ i vremena ozračivanja t (Slika 4) iz koje je izračunata konstanta brzine fotokatalitičke degradacije, $k = 0.04 \text{ min}^{-1}$.

Na osnovu dobijenih rezultata fotodegradacije emergentnog mikropolutanta ibuprofena, može se zaključiti da primenjeni katalitički nanomaterijal ima potencijal za fotodegradaciju izabranog farmaceutika.

6. ZAKLJUČAK

Ekološke posledice farmaceutika u vodi i ostalim medijumima životne sredine danas su prepoznate kao globalni problem, kao i potencijalni štetni ishodi na žive organizme koji mogu biti od promena na molekularnom nivou do efekata koji su na nivou čitave populacije organizama. Uvećani trend upotrebe farmaceutskih proizvoda i ispuštanje u vodene recipijente stvara potrebu za specifičnim merama za rešavanje ovog pitanja, kako na nacionalnim tako i na međunarodnim nivoima.

Na osnovu istraživanja sprovedenog u ovom radu zaključeno je da je fotokatalitička degradacija primenom nanočestičnog praha mešavine fotokatalizatora ZnO i SnO₂ efikasna metoda za uklanjanje ibuprofena iz vodenih rastvora.

Buduća istraživanja iz oblasti heterogene fotokatalize trebalo bi da obuhvate ispitivanje efikasnosti degradacije i ostalih vrsta farmaceutika u vodenoj sredini, kao i upoređivanje efikasnosti različitih vrsta katalizatora.

7. LITERATURA

- [1] Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, A. 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination- A review. *Science of the Total Environment*. 409(20), 4141-4496.
- [2] <https://www.norman-network.net>
- [3] Vojinović Miloradov, M., Turk Sekulić, M., Radonić, J., Milić, N., Grujić Letić, N., Mihajlović, I., Milanović, M. 2014. Industrijske emergentne hemikalije u životnom okruženju, *Hem. Ind.* 68(1), 51-62.
- [4] Oaks, L., Gilbert, M., Virani, Z., Watson, T., Meteyer, U., Rideout, A., Shivaprasad, L., Ahmed, S., Khan, A. 2004. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature* 427(6975), 630-633.
- [5] Ribas, C, Silva, D., Andrade, D., Galvan, L., Cestari, M., Trindade, S., Zampronio, R. 2014. Effects of anti-inflammatory drugs in primary kidney cell culture of a freshwater fish. *Fish & Shellfish Immunology* 40(1), 296-303.

Kratka biografija:



Jelena Stojančev rođena je u Leskovcu, 1991. god. Diplomirala je na Fakultetu tehničkih nauka 2016. godine iz oblasti Inženjerstva zaštite životne sredine.



Ivana Mihajlović rođena je u Boru 1984. godine. Od 2015. god. docent je na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu, na katedri za Inženjerstvo zaštite životne sredine.



Mladenka Novaković odbranila je 2014. godine master rad na Fakultetu tehničkih nauka iz oblasti Inženjerstva zaštite životne sredine. Trenutno je zaposlena na Fakultetu tehničkih nauka u zvanju istraživač pripravnik.