

**UKLANJANJE KARBAMAZEPINA IZ VODE PRIMENOM ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NANOFOTOKATALIZATORA****REMOVAL OF CARBAMAZEPINE FROM WATER USING ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NANOPHOTOCATALYST**Sandra Baljak, Mladenka Novaković, Ivana Mihajlović, *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad***Oblast – INŽENJERSTVO ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE**

**Kratak sadržaj** – Zadatak rada jeste analiza uklanjanja karbamazepina iz vode primenom ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofotokatalizatora. Na osnovu dobijenih rezultata fotodegradacije karbamazepina, može se zaključiti da primenjeni katalitički nanomaterijal ima potencijal za fotodegradaciju izabranog farmaceutika.

**Ključne reči:** karbamazepin, novi polutanti

**Abstract** – The aim of this paper is to analyze the removal of carbamazepine from water using the ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanophotocatalyst. Based on the obtained results of photodegradation of carbamazepine, it can be concluded that the applied catalytic nanomaterial has the potential for photodegradation of the selected pharmaceutical.

**Keywords:** carbamazepine, new pollutants

**1. UVOD**

Farmaceutici spadaju u grupu „novih polutanata“. Naime, poslednjih nekoliko decenija intenzivirala su se istraživanja životne sredine koja su usmerila pažnju sa konvencionalnih prioritarnih polutanata poput policikličkih aromatičnih ugljovodonika i polihlorovanih bifenila na tzv. „nove polutante“ koji se sve više ispuštaju u okolinu i predstavljaju potencijalnu opasnost za ekosistem [1]. Zbog svojih fizičko-hemijskih svojstava, lekovi lako prolaze kroz prirodne filtre i postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda i ugrožavaju sistem snabdevanja pitkom vodom [2].

Kontaminacija životne sredine farmaceuticima je vrlo frekventna. Dokazano je da se više od 65 % proizvedenih farmaceutičkih proizvoda nikada ne upotrebi, već se veći deo njih odlaže na deponije ili kao čvrsti ili tečan otpad ispušta u kanalizacione sisteme [3].

Vrlo niske koncentracije farmaceutika u životnoj sredini predstavljaju veliki problem prilikom njihove identifikacije i kvantitativnog određivanja. Za određivanje farmaceutika uglavnom se primenjuju gasna hromatografija (GC) i tečna hromatografija visoke efikasnosti (HPLC) povezane sa masenom spektrometrijom (MS) [4].

Velika količina farmaceutičkih proizvoda koristi se za prevenciju, dijagnostiku i lečenje bolesti kod ljudi i životinja.

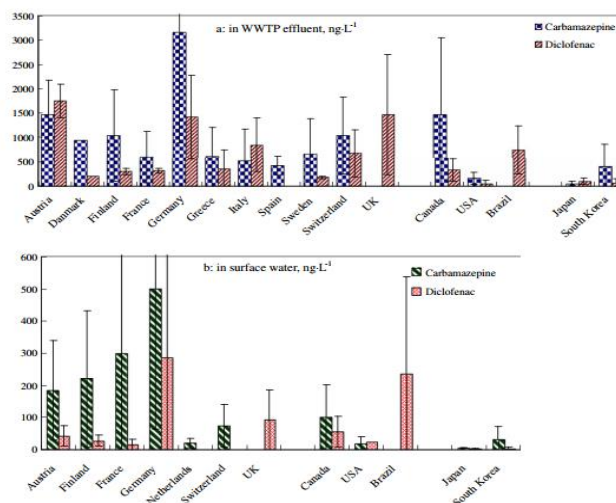
**NAPOMENA:**

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

Svake godine širom sveta se razvija i konzumira širok spektar lekova. Procenjuje se da svetska prosečna potrošnja lekova po glavi stanovnika godišnje iznosi oko 15 g, a u industrijskim zemljama očekuje se da će vrednost biti između 50 i 150 g. Kroz ljudsku upotrebu, farmaceutici se ispuštaju iz privatnih domaćinstava i bolnica i dolaze do postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda (PPOV) [5].

Farmaceutski ostaci mogu dospeti u podzemne vode filtriranjem površinskih voda, curenjem, dopunjavanjem podzemnih voda itd. Ako farmaceutski ostaci nisu efikasno uklonjeni iz vode od strane postrojenja za tretman vode za piće, ljudi farmaceutski proizvodi se nenamerno konzumiraju od strane ljudi [6].

Karbamazepin (CBZ) i diklofenak bili su do sada najčešće detektovani u vodi što je prikazano na slici 1.



Slika 1. Prosečne detektovane koncentracije karbamazepina i diklofenaka [7]

Karbamazepin, uobičajeni antiepileptik, često se nalazi u vodi kao kontaminant u tragovima. Ovaj polutant je otkriven u površinskim vodama u mnogim zemljama, uključujući Japan, Južnu Koreju, Kinu i nekoliko zemalja u Evropi.

CBZ je klasifikovan kao postojani organski polutant, jer je njegova efikasnost uklanjanja kroz PPOV uglavnom ispod 10%. Potencijalno je štetan za vodne ekosisteme jer podaci pokazuju da je toksičan čak i pri koncentracijama ispod 100 mg/L. Zbog toga postoji potreba za efikasnom tehnologijom za uklanjanje ovog polutanta iz vodene sredine [8].

Vrlo mali broj farmaceutski aktivnih jedinjenja se uklanja konvencionalnim postupcima za tretman otpadnih voda i efikasnost uklanjanja je niska što može dovesti do unosa farmaceutski aktivnih jedinjenja iz otpadnih voda u površinske vode, podzemne vode i vodu za piće (Tabela 1).

Tabela 1. Uspoređivanje konvencionalnih i naprednih postupaka za tretman voda

	Proces obrade	Efikasnost uklanjanja farmaceutika, %
Konvencionalni	Aktivni mulj	7-100
	Biološka filtracija	6-71
	Primarno taloženje	3-45
	Koagulacija, filtracija i taloženje	5-36
Napredni	Ozonacija	1-100
	Ozonacija i katalitička ozonacija	9-100
	Fotoliza	29
	Fotooksidacija (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	52-100
	Fotokataliza (UV/TiO <sub>2</sub> )	>95
	Biomembrane	23-99
	Mikrofiltracija i reverzibilna osmoza	91-100
	Reverzna osmoza	62-97
	Ultrazvuk	24-100

Napredni procesi oksidacije (AOP) se smatraju efikasnijim za uklanjanje farmaceutskih proizvoda u poređenju sa membranskim procesima i adsorpcijom, zato što se prilikom membranskih i adsorpcionih procesa stvaraju koncentracije koje treba tretirati kao opasni otpad dok se kod AOP polutanti degradiraju. AOP su široko definisani kao tehnike oksidacije, koje se zasnivaju na generisanju visoko reaktivnih vrsta, kao što su OH<sup>•</sup> radikali, radi razgradnje ciljnih zagađujućih materija. Tokom proteklih nekoliko decenija izvršeno je više studija o naprednim procesima oksidacije. Ključni AOP uključuju heterogenu i homogenu fotokatalizu baziranu na UV ili vidljivom zračenju, elektrolizi, ozonizaciji, Fentonovom procesu, ultrazvuku i oksidaciji vlažnim vazduhom [9].

Primena fotokatalitičkih procesa u zaštiti životne sredine je nova metoda i još uvek je u fazi istraživanja. Međutim, ova metoda stimuliše konstantan interes naučne i stručne javnosti i može se očekivati da će u bližoj budućnosti fotokatalitički procesi, koji se smatraju naprednim procesima oksidacije, igrati sve važniju ulogu u celokupnoj strategiji zaštite životne sredine [10].

Kao fotokatalizatori najčešće se koriste poluprovodnici TiO<sub>2</sub> i ZnO. Zbog dobrih karakteristika kao što su stabilnost, netoksičnost i efikasnost, ZnO igra značajnu ulogu u procesima tretmana otpadnih voda [11].

U radu je ispitan proces uklanjanja karbamazepina iz vode primenom ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofotokatalizatora. Izračunata je efikasnost uklanjanja karbamazepina u funkciji vremena trajanja procesa fotokatalize.

Primenom kinetičkog Langmuir-Hinshelwood-ovog modela, određena je konstanta brzine procesa fotodegradacije.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

### 2.1 Hemikalije i standardni rastvori

Fotokatalitička degradacija karbamazepina izvedena je u vodenom rastvoru na sobnoj temperaturi. Standardni rastvor karbamazepina je napravljen razlaganjem 10 mg analitičkog standarda u 50 mL acetonitrila (dobijena koncentracija je iznosila 200 mg/L). Izabrana početna koncentracija karbamazepina je iznosila 5,0 mg/L. Ciljana koncentracija je dobijena razblaživanjem standardnog rastvora u 100 mL ultračiste vode.

### 2.2 Proces fotorazgradnje

Na analitičkoj vagi je u dva erlenmajera odmereno 40 mg mase mešavine katalizatora koja se sastoji od fotokatalizatora ZnO i In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Početna koncentracija karbamazepina iznosila je 5,0 mg/L. Uzorci su postavljeni na magnetnoj mešalici i lampa sa UV zračenjem je bila upaljena.

Pod konstantnim dejstvom UV zračenja, uz prisustvo mešavine fotokatalizatora, praćena je razgradnja karbamazepina u vodenom rastvoru. 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.

Svi uzorci su profiltrirani kroz filter papir. Uzorci koji su sadržili ZnO/TiO<sub>2</sub> su dodatno profiltrirani kroz 0,45 μm Syringe filtere. Nakon svake filtracije, 1 mL svakog od alikvota je prenet u vijale od 1,5 mL.

Nakon pripreme, uzorci su analizirani na uređaju za tečnu hromatografiju visokih performansi (HPLC).

HPLC metoda za analizu razgradnje karbamazepina se sastojala od dve mobilne faze: 50% - 0,1% sirćetne kiseline u ultračistoj vodi i 50% acetonitrila.

Razdvajanje je bilo izokratsko i retenciono vreme karbamazepina je iznosilo 3 minuta (t<sub>R</sub> = 3 min). Talasna dužina koja je podešena za karbamazepin je bila 290 nm, a protok mobilnih faza iznosio je 0,8 mL/min.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na osnovu eksperimentalnih podataka konstantovano je da mešavina ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ima fotokatalitičke sposobnosti kada je degradacija karbamazepina u pitanju. Procenat uklanjanja karbamazepina iz vodenog rastvora u prisustvu mešavine nanokatalizatora ZnO i In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prikazan je u Tabeli 2.

Prikazani rezultati ukazuju na sposobnost fotokatalitičke degradacije karbamazepina u vodenom rastvoru. Efikasnost uklanjanja dostiže vrednost od 82,42 % već nakon 5 min, sa blagim porastom od 5 do 60 min sa 82,42 % do 88,36 %.

Za kinetičku interpretaciju rezultata fotokatalitičke razgradnje korišćen je Langmuir-Hinshelwood-ov kinetički model (L-H model). Za razblažene rastvore, L-H jednačina se pojednostavljuje i opisuje kinetiku pseudo prvog reda, čiji linearni oblik je predstavljen sledećom jednačinom:

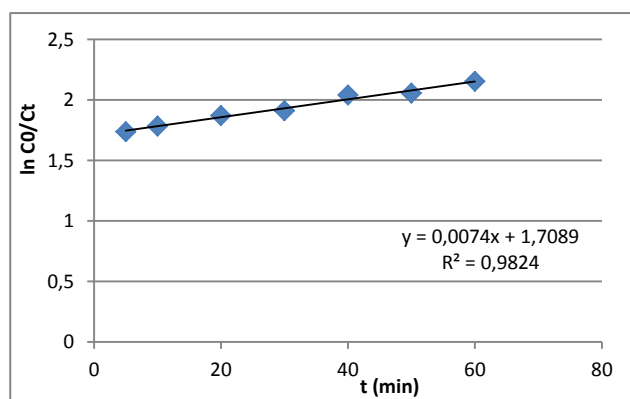
Tabela 2. Efikasnost uklanjanja karbamazepina tokom 60 minuta

Vreme zračenja	Površina ispod pika	Koncentracija (mg/L)	Procenat uklanjanja (%)
0	974,5	5,00	0,00
5	170,6	0,88	82,42
10	163,1	0,84	83,19
20	150,0	0,77	84,53
30	143,9	0,74	85,16
40	126,0	0,65	86,99
50	124,0	0,64	87,20
60	112,7	0,58	88,36

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad (1)$$

gde je k - konstanta brzine procesa fotokatalitičke razgradnje,  $C_t$  - koncentracija karbamazepina nakon vremena fotokatalize t,  $C_0$  - početna koncentracija karbamazepina.

Iz grafičkog prikaza odnosa početne koncentracije i koncentracije u trenutku vremena i vremena mešanja može da se odredi konstanta brzine procesa fotokatalitičke razgradnje, k (Slika 2).



Slika 2. Zavisnost relativne promene koncentracije karbamazepina od vremena

Vrednost konstante k izračunata iz nagiba prave sa grafika na slici 2 iznosi  $k = 0.0074 \text{ min}^{-1}$ .

#### 4. EKOTOKSIKOLOŠKI EFEKTI KARBAMAZEPINA

Do danas su razvijene mnoge metode za određivanje biološke toksičnosti vode kao što su testovi sa algama, bakterijama, beskičmenjacima, biljkama i ribama. Eksperimentalno se utvrđuju granične vrednosti tolerancije u izlaganju odabranih bioloških modela, test organizama, uticajima različitih toksičnih supstanci [12].

Mogući efekti dugotrajnog izlaganja različitim lekovima na zdravlje ljudi mogu uključivati endokrini poremećaj, indukciju rezistencije na antibiotike kod humanih patogenih, genotoksičnost, kancerogenost, alergijske reakcije i reproduktivne i/ili razvojne efekte. Dosadašnje procene rizika generalno su pokazale da koncentracije CBZ u tragovima u vodi za piće ne predstavljaju neprihvatljiv rizik po zdravlje ljudi. Međutim, pažljivo praćenje mora

da se nastavi, imajući u vidu dokumentovane neželjene efekte CBZ na ljudski organizam kada se lek uzima [13].

#### 5. ZAKLJUČAK

U radu je ispitana efikasnost procesa fotokatalitičke degradacije primenom smeše oksida  $\text{ZnO}/\text{In}_2\text{O}_3$  na uklanjanje farmaceutika karbamazepina iz vodenog rastvora. Ispitan je uticaj vremena fotokatalitičkog procesa na efikasnost uklanjanja karbamazepina. Utvrđeno je da efikasnost uklanjanja karbamazepina dostiže vrednost od 82,42 % već nakon 5 min, sa blagim porastom od 5 do 60 min sa 82,42 % do 88,36 %. Na osnovu dobijenih rezultata fotodegradacije karbamazepina, može se zaključiti da primenjeni katalitički nanomaterijal ima potencijal za fotodegradaciju izabranog farmaceutika.

#### 6. LITERATURA

- [1] M. Periša, S. Babić, „Farmaceutici u okolišu“, Kemija u industriji, Vol. 65, pp. 417-482, 2016.
- [2] A. Cesaro, V. Naddeo, V. Belgiorno, „Wastewater Treatment by Combination of Advanced Oxidation Processes and Conventional Biological Systems“, Journal of Bioremediation and Biodegradation, Vol. 4, pp. 4-8, 2013.
- [3] M. Vojinović Miloradov, M. Dimkić, M. Stupavski, S. Jokanović, B. Beronja, B. Tot, M. Stošić, Emerging substances of concern and their occurrence in surface water and groundwater, TOP 2011, Časta, Papirnička, Slovak Republic, Proceedings, pp. 277-288, 2011.
- [4] S.E. Jørgensen, B. Halling-Sørensen, „Drugs in the environment“, Chemosphere, Vol. 40, pp. 691-699, 2002.
- [5] C.D. Metcalfe, X-S. Miao, B.G. Koenig, J. Struger, „Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower Great Lakes, Canada“, Environ Toxicol Chem, Vol. 22, pp. 2281-9, 2003.
- [6] J.E. Drewes, T. Heberer, K. Reddersen, „Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse“, Water Sci. Technol., Vol. 46, pp. 73-80, 2002.
- [7] T. Heberer, I.M. Verstraeten, M.T. Meyer, A. Mechliniski, K. Reddersen, „Occurrence and fate of pharmaceuticals during bank filtration – preliminary results from investigations in Germany and the United States“, Water Resour. Update 120, 4-17.
- [8] C-M. Dai, X-F. Zhou, Y-L. Zhang, Y-P. Duan, Z-M. Qiang, T-C. Zhang, „Comparative study of the degradation of carbamazepine in water by advanced oxidation processes“, Environ Technol, Vol. 33, pp. 1101-19, 2012.
- [9] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, „Recent developments in photocatalytic water treatment technology“, Water Res., Vol. 44(10), pp. 2997-3027, 2010.
- [10] Y. Paz, „Application of  $\text{TiO}_2$  photocatalyst for air treatment: Patents'overview“, Applied Catalysis B Environmental, Vol. 99, pp. 448-460, 2010.
- [11] Q. Luo, X. Li, X., D. Wang, Y. Wang, J. An, „Photocatalytic activity of polypyrrole/ $\text{TiO}_2$  nanocomposites under visible and UV light“, J. Mater. Sci., Vol. 46, pp. 1646-1654, 2011.

- [12] S. Korunić-Košćina, M. Mioč, V. Bobić, „Ekotoksičnost kao biološki pokazatelj onečišćenja rafinerijskih otpadnih voda“, Goriva i maziva, Vol. 42, pp. 153-176, 2003.
- [13] J.P. Nash, D.E. Kime, L.T. Van der Ven, P.W. Wester, F. Brion, G. Maack, P. Stahlschmidt-Allner, C.R. Tyler, „Long-term exposure to environmental concentrations of the pharmaceutical ethynylestradiol causes reproductive failure in fish“, Environ. Health Perspect, Vol. 112, pp. 1725-1733, 2004.

### Kratka biografija:



**Sandra Baljak** rođena je u Subotici, 1991. god. Diplomirala je na Fakultetu tehničkih nauka 2016. godine iz oblasti Inženjerstva zaštite životne sredine.



**Mladenka Novaković** rođena je 1990. godine u Bijeljini, Republika Srpska. 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.



**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.