

## DEGRADAREA DICLOFENACULUI DE SODIU DIN SOLUȚII APOASE PRIN UTILIZAREA PROCESELOR DE OXIDARE AVANSATĂ

### DEGRADATION OF DICLOFENAC SODIUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING ADVANCED OXIDATION PROCESS

*Larisa MOCANU, ORCID: 0000-0003-3306-5292*

*Maria GONȚA, ORCID: 0000-0003-3476-0967*

*Ion POPAZ, ORCID: 0000-0003-0074-3835*

*Universitatea de Stat din Moldova*

CZU: 542.943:615.276

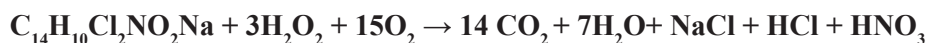
e-mail: lmdordea@gmail.com

e-mail: mvgonta@yahoo.com

e-mail: cun9pa@gmail.com

Apa este o resursă naturală regenerabilă, dar limitată, ceea ce ne obligă să o gestionăm corect, mai ales în zonele în care resursele de apă sunt limitate. Prezența unor poluanți organici nebiodegradabili pune în pericol recuperarea apei și reutilizarea ei. Sursele de poluare a receptorilor naturali cu compuși farmaceutici sunt de diferită proveniență: deversările municipale, apele reziduale din industria farmaceutică, produse agrochimice utilizate pe terenurile irigate. Reutilizarea apelor uzate industriale cu conținut ridicat de poluanți farmaceutici contribuie la contaminarea solului, precum și la pătrunderea acestora în țesutul plantelor cultivate, ceea ce produce efecte adverse asupra populației.

Diclofenacul sodic (2-[2-(2,6-dicloranilino)fenil]acetat de sodiu) este unul dintre cele mai utilizate medicamente antiinflamatoare nesteroidiene. Nivelul ridicat de consum al acestui medicament (1000 tone anual) duce la valori ridicate în apele municipale – 7,1 g/L [1]. Diclofenacul (DFC) se caracterizează prin biodegradabilitate scăzută și persistență ridicată în stațiile de epurare a apelor uzate, ceea ce duce la bioacumularea sa în apele de suprafață, sedimente și nămoluri. Având o compoziție complexă, este dificil de îndepărtat prin metode convenționale sau biologice, iar aplicarea proceselor de oxidare avansată (POA) este o alternativă eficientă pentru reducerea sau eliminarea lui din efluenții reziduali. Se cunoaște că viabilitatea acestor metode depinde de sursa de formare a radicalilor hidroxil (OH). Astfel, pentru mineralizarea completă a unui mol de diclofenac sodic sunt necesari trei moli de peroxid de hidrogen [2]:



Scopul principal al acestui studiu a fost degradarea diclofenacului sodic prin aplicarea POA și evidențierea celei mai eficiente metode de oxidare.

Pentru realizarea scopului, s-au modelat cinci tipuri de sisteme cu concentrația diclofenacului sodic de 50 mg/L și s-a efectuat oxidarea catalitică cu reagentul Fenton

(DFC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>), fotoliza directă (DFC/UV), indusă (DFC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), indusă catalitic (DFC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>/UV) și sonoliza (DFC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/US) timp de 60 min la temperatura camerei. Cinetica de degradarea diclofenacului sodic din soluțiile apoase a fost estimată prin variația concentrației DCF (C<sub>t</sub>), determinându-se vitezele de reacție ( $\Delta c/\Delta t$ , molL<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, constantele de viteză (k, s<sup>-1</sup>) și timpul de înjumătățire ( $\tau_{1/2}$ , s), iar gradul de oxidare/mineralizare a fost monitorizat după variația compușilor remanenți (CCO).

Concentrația remanentă a substratului (DFC) măsurată prin  $A_{276nm}=f(C)$  a fost determinată din curba de etalonare, conform ecuației dreptei:  $y=0,0252x+0,0636$ . Pentru determinarea constantei de viteză, s-a folosit metoda izolării, prin variația succesivă a concentrațiilor inițiale a unui reactant și menținerea constantă a concentrațiilor celorlalți reactanți, conform ecuației  $\text{Log}(W)=\text{log}(k) + n\text{Log}([C_0])$ . Din regresia lineară  $\text{Log}(W)=f(\text{Log}[C_0])$  se calculează k. Concentrația remanentă a poluanților organici (CCO) măsurată prin  $A_{600nm}=f(\text{CCO})$  a fost determinată din curba de calibrare, conform ecuației dreptei:  $y=0,0016x+0,003$ .

Rezultatele științifice din această lucrare reprezintă studiul legităților cinetice ale proceselor de oxidare avansată a DFC din soluție apoasă. Inițial, pentru realizarea proceselor de oxidare la iradiere cu raze UV, a fost stabilită intensitatea razelor UV. Astfel, la fotoliza directă și indusă a DFC din soluție apoasă cu raze UV ( $\lambda < 400$  nm), s-a constatat că în cazul iradierii cu raze UV-C (254 nm), parametrii cinetici de degradare/mineralizare sunt mai mari, procesul decurge mai intens, astfel constanta de reacție (k) fiind de  $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  și viteza de reacție ( $\Delta c/\Delta t$ ) de  $5,05 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$  sunt mai mari comparativ cu constanta de reacție (k) de  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  și viteza de reacție ( $\Delta c/\Delta t$ ) de  $3,33 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$ , obținute la iradierea sistemelor cu raze UV-A (365 nm). Aceasta se poate explica prin faptul că DCF are maximum de absorbție la  $\lambda < 276$  nm, ceea ce se încadrează în intervalul de absorbție a razelor UV-C.

Pentru a stabili influența naturii catalizatorului asupra cineticii de degradare/mineralizare, s-au studiat diferite tipuri de sisteme model, iar rezultatele obținute sunt redată în Tabel.

Tabel

Înlăturarea DCF (50,0 mg/L) din soluție apoasă în funcție de natura catalizatorului (după 10 min de reacție), UV-C ( $\lambda=254$  nm),  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,0$  mM și  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1$  mM, US=50/60 kHz

| Sisteme model   | C <sub>t</sub> ,<br>mg/L | Degrada-<br>rea, % | Reducerea<br>CCO, % | k·10 <sup>-3</sup> ,<br>s <sup>-1</sup> | $\Delta c/\Delta t$<br>·10 <sup>-7</sup> ,<br>molL <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> | $\tau_{1/2}$ , s |
|---|--------------------------|--------------------|---------------------|---|--|------------------|
| DFC– UV   | 48,4                     | 5,2                | 77,9                | 0,5                                     | 0,08   | 1,4              |
| DFC–H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – UV                    | 21,3                     | 58,3               | 77,1                | 1,14                                    | 1,5  | 608              |
| DFC–H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Fe <sup>2+</sup>      | 9,4                      | 81,6               | 80,4                | 2,7                                     | 2,1  | 256              |
| DFC–H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – Fe <sup>2+</sup> – UV | 12,2                     | 76,2               | 84,0                | 2,3                                     | 1,9  | 301              |

Conform datelor prezentate în Tabel, se observă că la oxidarea a 50,0 mg/L DFC din soluție apoasă cu reagentul Fenton, s-a obținut cea mai înaltă performanță de degradare/mineralizare, cu o constantă de viteză ( $k$ ) de  $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , o viteză de reacție ( $\Delta c/\Delta t$ ) de  $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$  și un timp de înjumătățire ( $\tau_{1/2}$ ) de 256 s. Diclofenacul poate fi supus procesului de transformare prin fotoliză directă cu raze UV-C (DFC/UV), datorită faptului că are un maximum de absorbție în regiunea UV-C (276 nm), însă parametrii cinetici de degradare sunt mai scăzuți ( $0,08 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), fiindcă se formează o concentrație insuficientă de radicali OH (după 10 min de reacție) și se mărește neesențial timp de 60 min. Astfel, pentru o cinetică de conversie completă, este necesar de mărit semnificativ timpul de reacție până la 240 min. În prezența peroxidului de hidrogen, sistemul DFC/ $H_2O_2$ /UV are o cinetică de degradare/mineralizare mult mai mare, deoarece se generează o concentrație mai mare de radicali OH, astfel cinetica de conversie a DCF are loc cu o viteză de reacție de trei ori mai mare ( $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Aceste rezultate pot fi atribuite efectului combinat al ambelor mecanisme. Se poate concluziona că mecanismul de oxidare în prezența radicalilor OH contribuie în mod semnificativ la cinetica generală de degradare a DCF. Pentru accelerarea procesului de oxidare, în calitate de catalizator s-au folosit ionii  $Fe^{2+}$ . Prezența ionilor  $Fe^{2+}$  (DFC/ $H_2O_2$ / $Fe^{2+}$  și DFC/ $H_2O_2$ / $Fe^{2+}$ /UV) conduce la o conversie aproape completă în primele 3 min de reacție. Astfel, atât performanța de degradare, cât și gradul de oxidare/mineralizare este, în medie de 80%, ceea ce se datorează formării ionilor *aqua ferici* în cantități mari, care la pH de 2,5 au o activitate catalitică puternică și interacționând cu peroxidul de hidrogen formează radicali OH, care oxidează poluantul până la compuși organici mai puțin toxici. La iradiere cu raza UV-C în cinetica de degradare/mineralizare se respectă aceleași legături ca în sistemul Fenton, deoarece ionii  $Fe(OH)^{2+}$  formați absorb razele UV în intervalul de lungimi de undă de la 290 până la 410 nm.

În baza rezultatelor obținute, se poate concluziona că viteza de oxidare/mineralizare a diclofenacului prin aplicarea reagentului Fenton este mai înaltă comparativ cu sistemul Fenton/UV. Mecanismul de oxidare are loc în două etape: în primele 10 min diclofenacul se oxidează până la compuși intermediari aromatici, cum ar fi compușii quinonici, catehol, fenol, toluen etc.[3]:

*Diclofenac + reagent Fenton*  $\rightarrow$  [*compuși intermediari aromatici*] +  $CO_2$  cu o constantă de viteză mult mai mare ( $k_1$ ), comparativ cu  $k_2$  de transformare a compușilor aromatici în compuși intermediari alifatici timp de 30 min: [*compuși intermediari aromatici*]  $\rightarrow$  [*compuși intermediari alifatici*] +  $CO_2$ .

### Referințe:

1. GRANDCLÉMENT, C., PIRAM, A., PETIT, M.E., SEYSSIECQ, I. Biological removal and fate assessment of diclofenac using *Bacillus subtilis* and *Brevibacillus laterosporus* strains and ecotoxicological effects of diclofenac and 40-hydroxy-diclofenac. In: *J. Chem.* 2020. Disponibil: <https://www.hindawi.com/journals/jchem/2020/9789420/>

2. TUFAIL, A. Et al. A critical review of advanced oxidation processes for emerging trace organic contaminant degradation: Mechanisms, factors, degradation products, and effluent toxicity. In: *Journal of Water Process Engineering*. 2020. Disponibil:doi:10.1016/j.jwpe.2020.101778
3. MANU, BASAVARAJU and MAHAMOOD. Degradation Kinetics of Diclofenac in Water by Fenton's Oxidation. In: *Journal of Sustainable Energy and Environment*. 2012. Disponibil: <https://www.thaiscience.info/Journals/Article/JOSE/10889723.pdf>

*Lucrarea a fost elaborată în cadrul Proiectului Programului de Stat: „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”. Cifrul: 20.80009.500727.*