

CZU: 542.943:615.21

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.7445826>

DEGRADAREA/MINERALIZAREA DICLOFENACULUI SODIC DIN SOLUȚII APOASE PRIN APLICAREA FOTOLIZEI ȘI A PROCESELOR DE OXIDARE AVANSATĂ

Larisa MOCANU, Maria GONȚA, Vera MATVEEVICI

Universitatea de Stat din Moldova

Diclofenac de sodiu sare (sare de sodiu a acidului 2-[(2,6-diclorfenil)amino]benzenacetic) este unul dintre cele mai utilizate medicamente antiinflamatoare, cu un nivel ridicat de consum (1000 tone anual), ceea ce conduce la bioacumularea sa în apele de suprafață, în sedimente și nămoluri. Având o compoziție complexă, biodegradabilitate scăzută și persistență ridicată, este dificil de îndepărtat prin metode convenționale sau biologice, însă aplicarea 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).

Scopul principal al acestui studiu a fost stabilirea condițiilor optime de oxidare a diclofenacului de sodiu prin aplicarea fotolizei directe, induse și a proceselor de oxidare avansată, în vederea evidențierii celei mai eficiente metode de degradare/mineralizare.

După valorile vitezelor de reacție și ale timpilor de înjumătățire obținute la degradarea a 50 mg/L soluție de diclofenac sodic, se poate elabora șirul degradării DCF prin aplicarea fotolizei și POA, după cum urmează: $DCF/Fe^{2+}/H_2O_2 > DCF/Fe^{2+}/H_2O_2/UV > DCF/H_2O_2/UV > DCF/TiO_2/UV > DCF/UV > DCF/H_2O_2/US > DCF/TiO_2/H_2O_2/UV$. Rezultatele obținute relevă o performanță înaltă de degradare/mineralizare (81,6%) la oxidarea a 50 mg/L DCF cu reagentul Fenton. Astfel, procesul de oxidare Fenton a diclofenacului de sodiu, în condiții optime stabilite experimental, poate fi propus ca o metodă de înlăturare eficientă a apelor reziduale ce conțin medicamente antiinflamatoare, deoarece procesul de degradare se realizează cu o constantă de viteză k de $2,7 \cdot 10^{-3} s^{-1}$, o viteză de reacție de $2,1 \cdot 10^{-7} molL^{-1}s^{-1}$ și un timp de înjumătățire de 257 s.

Cuvinte-cheie: diclofenac de sodiu sare, fotoliză directă și indusă, procese de oxidare avansată, oxidare/mineralizare, degradare.

DEGRADATION/MINERALIZATION OF DICLOFENAC SODIUM FORM AQUEOUS SOLUTIONS USING PHOTOLYSIS AND ADVANCED OXIDATION PROCESS

Diclofenac sodium salt (2-[(2,6-Dichlorophenyl) amino] benzenecetic acid sodium salt) is one of the most widely used anti-inflammatory drugs, with a high level of consumption (1000 tons annually), which leads to its bioaccumulation in waters of surface, sediments and sludges. Having a complex composition, low biodegradability and high persistence, it is difficult to remove by conventional or biological methods. So, the application of AOPs are an effective alternative to reduce or eliminate it from residual effluents. It is known that the viability of these methods depends on the source of hydroxyl radical (OH) formation.

The main goal of this study was to determine the optimal oxidation conditions of diclofenac sodium by applying direct, induced photolysis, and advanced oxidation processes, in order to highlight the most efficient degradation/mineralization methods.

According to the values of reaction rates and half-times obtained after the degradation of 50 mg/L diclofenac sodium salt solution, the series of DCF degradation by applying photolysis and AOPs can be elaborated as follows: $DCF/Fe^{2+}/H_2O_2 > DCF/Fe^{2+}/H_2O_2/UV > DCF/H_2O_2/UV > DCF/TiO_2/UV > DCF/UV > DCF/H_2O_2/US > DCF/TiO_2/H_2O_2/UV$. The obtained results reveal a high degradation/mineralization performance (81.6%) when oxidizing 50 mg/L DCF with Fenton's reagent. Thus, the Fenton oxidation process of sodium diclofenac, under optimal experimentally established conditions, can be proposed as an effective treatment for the decontamination of waste water containing anti-inflammatory drugs, because the degradation process has been carried out with a rate constant k of $2.7 \cdot 10^{-3} s^{-1}$, a reaction rate of $2.1 \cdot 10^{-7} molL^{-1}s^{-1}$, and a half-life of 257 s.

Keywords: diclofenac sodium salt, photolysis, advanced oxidation processes, oxidation/mineralisation, degradation.

Introducere

Calitatea apelor uzate este un subiect de interes atât național, cât și internațional, strâns legat cu impactul negativ asupra mediului ambiant. Deoarece apa este o resursă naturală regenerabilă, dar limitată, acest fapt ne obligă la o gestionare corectă, mai ales în zonele cu deficit de apă potabilă.

O sursă de poluare deloc neglijabilă a receptorilor naturali este deversarea efluenților cu conținut de compuși farmaceutici care sunt de diferită proveniență: deversările municipale, industria farmaceutică, produse

agrochimice utilizate pe terenurile irigate. Atenția sporită care este îndreptată spre prezența compușilor farmaceutici în apele naturale este cauzată de faptul că acești poluanți organici sunt nebiodegradabili sau greu biodegradabili și prezența lor face dificilă epurarea primară. Astfel că reutilizarea apelor uzate industriale cu conținut ridicat de poluanți farmaceutici poate contribui la contaminarea solului, precum și la pătrunderea acestora în țesutul plantelor cultivate. Acest lucru poate produce efecte adverse asupra ecosistemului.

Poluarea cauzată de diferite substanțe farmaceutice reprezintă o problemă actuală și emergentă legată de rezistența organismului uman la antimicrobiene și de creșterea riscurilor pentru mediul ambiant. Reziduurile de produse farmaceutice pot pătrunde în mediul ambiant în timpul producerii, utilizării sau eliminării acestora [1]. Îngrijorarea față de contaminanții emergenți a crescut din cauza impactului lor negativ asupra ecosistemului și reprezintă, de asemenea, o amenințare pentru sănătatea umană, deoarece apele uzate provenite de la industriile farmaceutice, spitale, precum și din gospodăriile comunale, sunt deversate fie în sistemele de canalizare, fie în râuri, lacuri, iazuri etc. [2].

Odată cu dezvoltarea economică, la nivel mondial, a crescut semnificativ și consumul de medicamente antiinflamatoare, urmare a grijii oamenilor față de sănătatea lor și a animalelor. Însă antiinflamatoarele sunt caracterizate de stabilitate chimică și/sau metabolică, ceea ce înseamnă că până la 90% din substanța activă este excretată în forma sa originală [3,4]. Prin urmare, aceste deșeuri cu conținut înalt de substanță activă [2-5] au efecte directe asupra animalelor sălbatice la concentrații scăzute, constatate în apă, sol sau în staturile inferioare ale pământului. De exemplu, substanța analgezică diclofenacul sodic a fost găsită în organismul peștilor și al vidrelor [5], iar în Asia, în urmă cu mai mulți ani, a fost semnalat efectul letal al acestei substanțe farmaceutice asupra vulturilor, care se hrăneau cu cadavre de bovine ce au fost tratate cu acest medicament.

Capacitatea de eliminare a reziduurilor farmaceutice prin tratarea apelor reziduale variază în funcție de clasa medicamentului și de nivelul de tratare; în unele cazuri, sunt eliminate cantități substanțiale, în altele – doar un procent redus. Însă chiar și cele mai eficiente și mai costisitoare tratamente de epurare a apelor reziduale cu conținut medicamentos nu au o performanță de degradare/mineralizare de 100%. Astfel că epurarea ineficientă a efluenților reziduali conduce la persistența pe termen lung în mediul ambiant a acestor compuși cu toxicitate ridicată.

Un exemplu de cel mai vândut medicament cu proprietăți antiinflamatorii este diclofenacul sodic (acidul 2-(2,6-dicloranilino) fenilacetic). Nivelul ridicat de consum al acestui medicament (1000 tone/an) duce la valori ridicate în apele reziduale municipale – 7,1 g/L. La fel, reziduuri ale acestui medicament sunt prezente în efluenții stațiilor de epurare în intervalul 0,14-1,48 μg/L, în apele de suprafață – până la 0,59 μg/L, în apele subterane – până la 15 μg/L și în mediul acvatic – până la 28,4 μg/L [6]. Diclofenacul sodic (DCF) 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, în sedimente și nămoluri. Potrivit mai multor autori [7,8], expunerea pe termen lung la diclofenac sodic în ecosisteme poate duce la unele efecte adverse acute și cronice asupra biotei acvatice.

Având o compoziție complexă, compușii farmaceutici de tipul DCF sunt dificil de îndepărtat prin metode convenționale sau biologice. Apele uzate din industria farmaceutică care conțin diclofenac sodic sunt tratate, de obicei, printr-o combinație de metode fizico-chimice, cum ar fi adsorbția pe cărbune activ [9] combinată cu degradare aerobă și anaerobă [10]. Totuși, aceste procese convenționale de tratare suferă de unele limitări majore cauzate de natura toxică a diclofenacului asupra microorganismelor, precum și de problemele asociate cu regenerarea adsorbantului [11]. De exemplu, s-a demonstrat că bacteriile din nămolul activat incubate cu 20 mgL⁻¹ DCF n-au fost capabile să degradeze complet diclofenacul sodic. Astfel, eficiența de îndepărtare a DFC prin aplicarea metodelor convenționale cu nămol activ este scăzută și prezintă variații de la 21 până la 40%.

Urmare a ineficienței metodelor convenționale, majoritatea cercetărilor recente s-au concentrat pe aplicarea unor metode non-biologice, cum ar fi procesele de oxidare avansată (POA) pentru eliminarea diclofenacului sodic și a altor poluanți din soluțiile apoase. Aplicarea POA este o alternativă eficientă pentru reducerea sau eliminarea lor din efluenți reziduali. Se cunoaște că viabilitatea acestor metode depinde de sursa de formare a radicalilor hidroxil (OH) [12]. Astfel, din punct de vedere stoichiometric, pentru mineralizarea completă a unui mol de diclofenac sodic sunt necesari 3 moli de peroxid de hidrogen.

Spre deosebire de alte metode de tratare a apelor uzate cu conținut de DFC, cum ar fi adsorbția [9], coagularea chimică [13] și procesele cu membrană [14], POA-urile sunt eficiente pentru eliminarea poluantului

organic greu biodegradabil sau pentru convertirea lui în compuși cu masă moleculară mai mică. Aceste procese de oxidare au loc cu o viteză de reacție mare, cu un timp de înjumătățire foarte mic, iar, cel mai important, POA-urile sunt rapide și au eficiență ridicată de îndepărtare a contaminanților de origine medicamentoasă.

Printre acestea, procesul de oxidare Fenton este considerat o metodă eficientă de decontaminare a apelor reziduale farmaceutice cu conținut de DCF. Acest proces are la bază un principiu de funcționare simplu din considerații economice: toxicitate redusă a catalizatorului utilizat și fezabilitate de utilizare ca tratament complementar. A fost investigată eficiența procesului de oxidare Fenton pentru degradarea și mineralizarea diclofenacului sodic din soluție apoasă. S-a constatat că la condiții optime, pentru concentrația DCF inițială de $31,4 \cdot 10^{-3}$ mM și un timp de reacție de 240 min, concentrația DCF s-a redus cu 74,3%, iar valorile CCO cu 72,8%. Pe măsură ce concentrația inițială a DCF a crescut de cinci ori, a crescut atât performanța de degradare, cât și gradul de oxidare/mineralizare. Însă constantele de viteză de ordinul pseudo doi sunt invers proporționale cu concentrația inițială a medicamentului: $206,95 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pentru $31,4 \cdot 10^{-3}$ mM și $75,55 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pentru $157,2 \cdot 10^{-3}$ mM concentrația inițială de DCF [15].

Un alt studiu de aplicare a POA [18] a fost realizat pe sisteme model cu conținut de DCF, cu o concentrație de 200 de ori mai mică comparativ cu studiul anterior. Eficiența medie de îndepărtare a DCF în diferite condiții operaționale și timp de reacție de 1÷10 min a fost de aproximativ 4% pentru soniliză (US), de 83% pentru nano-Fenton (NF) și de 95% pentru procesele combinate (US/NFenton) [16]. A fost investigată mineralizarea DCF prin determinarea reducerii valorilor TOC. La condiții optime prestabilite, valorile TOC inițiale s-au redus cu 63% la aplicarea proceselor combinate (US/NFenton) și cu 54% pentru nano-Fenton, timp de 10 min [17]. Prin aplicarea procesului de oxidare Fenton-like, care utilizează pirita ca catalizator, valorile TOC s-au redus cu 81% timp de 5 min de reacție. De asemenea, procesul a fost evaluat după declorurarea soluției de DCF. Rezultatele au arătat că cel mai mare grad de declorurare a DCF a fost obținut în condiții optime ale procesului hibrid, care a fost egală cu 29,4%.

Procesele de oxidare avansată aplicate în sistemele UV/H₂O₂ și UV/HOCl s-au dovedit a fi, de asemenea, tratamente eficiente pentru eliminarea diclofenacului sodic. O reducere semnificativă a consumului chimic de oxigen (CCO; 40÷48%) a fost obținută prin aplicarea acestor tratamente de oxidare. În lucrarea [19] a fost comparată eficiența proceselor în sistemele UV-C/H₂O₂ și UV-A/TiO₂ pentru degradarea/oxidarea DCF. S-a constatat că conversia completă a DCF a fost realizată în 2 min prin aplicarea proceselor UV-C/H₂O₂ și în 156 min prin utilizarea fotooxidării eterogene UV-A/TiO₂. S-a stabilit că procesul de mineralizare respectă cinetica de ordinul întâi în ambele cazuri, în timp ce constanta ratei de mineralizare este de 4,5 ori mai mare pentru procesul UV-C/H₂O₂. În ceea ce privește îmbunătățirea biodegradabilității, ambele procese au prezentat profiluri similare pentru reducerea valorilor CCO (40%), cu un raport dintre CBO₅/CCO de 0,4. Cu toate acestea, trebuie remarcat faptul că gradul de toxicitate este destul de diferit în ceea ce privește tipul de proces utilizat.

Un alt tratament eficient de degradare/mineralizare a diclofenacului sodic a fost oxidarea lui cu H₂O₂ catalizat cu FeCeOx [20]. În condiții optime, la oxidarea eterogenă a 0,07 mM de DCF s-a obținut o performanță de degradare de 84%, într-un timp de reacție de 40 min în prezența a 3 mM de H₂O₂ catalizat cu 0,5 g/L FeCeOx și valoarea pH-ului 5. Aceste rezultate se datorează existenței siturilor de ceriu și fier de pe suprafața catalizatorului și golurilor libere de oxigen care au fost responsabile pentru descompunerea H₂O₂ și generarea de specii active, cum ar fi oxigenul singlet ¹O₂, care a fost identificat ca specie activă primară în procesul de degradare. Intermediarii detectați, ca rezultat al oxidării eterogene, au inclus, în principal, derivați hidroxilați, compuși de chinonă, imină și hidroxil fenilamină. Dintre care derivații hidroxilați au fost intermediarii majoritari, iar hidroxil fenilamina a fost cea minoritară. Acești intermediari s-au obținut prin hidroxilarea, decarboxilarea, dehidrogenarea și scindarea legăturii C-N.

Eficiența nano-bentonitei de fier cu valență zero (B-nZVI) a fost investigată în calitate de adsorbant pentru îndepărtarea diclofenacului de sodiu (DCF) din soluția apoasă și a fost comparată cu adsorbția pe cărbune activ (CA) în diferite condiții experimentale, cum ar fi pH-ul, doza de adsorbant, concentrația inițială a DCF, temperatura și timpul de contact. Ca urmare, B-nZVI a eliminat cu succes un procent mare de DCF din soluția apoasă (80%) în 50 min, la temperatura camerei (25°C) și valoarea pH-ului 3. Capacitatea maximă de adsorbție a B-nZVI la echilibru a fost de 140,8 mgg⁻¹, comparativ cu 107,5 mgg⁻¹ prin CA [21].

Ca urmare a investigațiilor bibliografice [1-21], diclofenacul sodic este un medicament antiinflamator nesteroidian utilizat pe scară largă ca analgezic, antiartritic și antireumatic. În 2013, diclofenacul sodic, în calitate de medicament, a fost inclus legal în lista de supraveghere a substanțelor prioritare din cadrul Directivei 2013/39/UE în ceea ce privește substanțele prioritare din domeniul politicii privind apele. Standardele de calitate a apelor pentru diclofenacul sodic sunt 100 ng/L pentru apele de suprafață și 10 ng/L pentru apele de marine.

Astfel, scopul principal al acestui studiu a fost degradarea diclofenacului sodic prin aplicarea fotolizei și a proceselor de oxidare avansată, în vederea evidențierii celei mai eficiente metode de degradare/mineralizare a DCF.

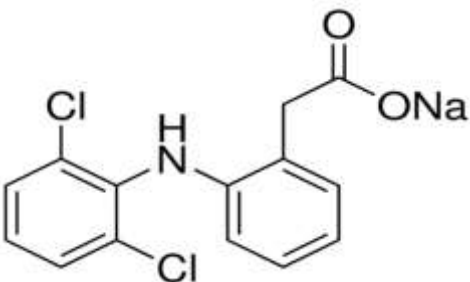
Metodologia cercetării

Cercetările au fost efectuate în cadrul LCȘ Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne, Universitatea de Stat din Moldova.

Substanțele utilizate în studiu au fost chimic pure. Diclofenacul sodic sub formă de pulbere, cu specificațiile prezentate în Tabelul 1, a fost furnizat de către „Sigma Aldrich”, metanol (99%). În calitate de catalizatori s-a utilizat sarea Mohr ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6 H₂O, 99% (Ecochimie SRL) ca sursă de ioni Fe²⁺ și dioxidul de titan sub formă de nanoparticule (Sigma-Aldrich, Germania), iar peroxidul de hidrogen (30%, Sigma-Aldrich, Germania) s-a folosit în calitate de oxidant.

Tabelul 1

Structura chimică, formula moleculară și specificațiile diclofenacului de sodiu sare

 <p>Formula moleculară</p>	Formula empirică	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂
	Masa moleculară	318,13 g/mol
	Stare	Solidă
	Solubilitate	Metanol: 50 mg/mL Apă: 15,91 mg/mL

Prepararea soluției de diclofenac sodic. O cantitate precisă de 0,5000 g de diclofenac sodic (cu specificațiile tehnice din Tabelul 1) a fost prealabil cântărită cu ajutorul balanței analitice (KERN) și transferată într-un balon cotelat de 0,1 L, la care s-a adăugat 50 mL apă deionizată. După 1 min de agitare s-a adăugat 10 mL metanol și s-a continuat agitarea. După încă 5 min de agitare, soluția a fost adusă până la cota de 500 mL cu apă deionizată. Din soluția stoc au fost preparate soluții de diclofenac sodic de 5, 10, 20, 50, 100 și 200 mg/L pentru curba de calibrare. S-a măsurat absorbanta fiecărei soluții față de proba martor ce conține apă deionizată la $\lambda = 276$ nm.

Echipamentul și modelarea sistemelor pentru fotoliză și procesele omogene. Procesele de oxidare omogenă au fost efectuate într-un reactor termostatic discontinuu cu o capacitate de 500 mL (din sticlă borosilică, diametrul interior 15 cm, înălțimea 10 cm). Soluțiile de lucru cu conținut de diclofenac sodic cu concentrația inițială ce variază de la 25 până la 100 mg/L au fost agitate cu o viteză de 500 rpm timp de 2 min.

Pentru *procesul sonolitic*, valoarea pH-ului a fost 5 (valoare neajustată). După agitare, reactorul de tip deschis a fost transferat în baia ultrasonică (50/60 kHz), s-a adăugat cantitatea de oxidant și s-a fixat timpul de reacție zero.

Pentru realizarea *procesului de oxidare Fenton*, în reactorul de tip deschis s-a adăugat soluție de ioni Fe²⁺ în concentrație prestabilită și s-a reajustat pH-ul cu ajutorul pH-metrului Consort C3030, folosindu-se soluție de H₂SO₄ (1 N). Agitarea a fost prelungită pentru încă 1 min cu ajutorul agitatorului magnetic de tip MSH-20D și s-a adăugat oxidantul H₂O₂ în concentrație prestabilită. S-a fixat timpul de reacție zero.

După fixarea timpului de reacție zero, la intervale fixe de timp de 1, 5, 10, 20, 40, 60, 90 și 120 min s-a prelevat câte 5 mL de probă și s-a determinat concentrația remanentă a antiinflamatorului (C_t) și consumul chimic de oxigen (CCO_t).

Echipamentul și modelarea sistemelor în procesele fotochimice. Procesele de oxidare fotochimică s-au realizat într-un reactor discontinuu de tip deschis (confeționat din sticlă borosilicat cu următoarele dimensiuni: volumul de 0,5 L, diametrul de 15 cm și înălțimea de 10 cm) plasat pe un agitator magnetic în

camera de fotoiradiere dotată cu lampă de tip Vilbert Lourmant VL 215 LC (50/60 Hz) cu 2 tuburi UV, puterea fiecărui tub (Philips) fiind de 15 W, poziționată orizontal deasupra reactorului. Soluțiile de lucru cu conținut de diclofenac sodic cu concentrația inițială ce variază de la 25 până la 100 mg/L au fost agitate cu o viteză de 500 rpm timp de 2 min, după care s-a adăugat soluție de ioni Fe(II) sau nanoparticule de dioxid de titan cu concentrația corespunzătoare și s-a reajustat pH-ul cu pH-metrul de tip Consort C3030, folosindu-se H₂SO₄ (1N). Agitarea a fost prelungită pentru încă 1 min cu ajutorul agitatorului magnetic de tip MSH-20D și soluțiile au fost transferate în reactorul de tip deschis din camera UV. S-a continuat agitarea pentru încă 30 sec și s-a adăugat oxidantul (H₂O₂) cu concentrația corespunzătoare. S-a fixat timpul de reacție zero, iar la intervale fixe de timp de 1, 5, 10, 20, 40, 60, 90 și 120 min s-a prelevat câte 5 mL de probă. Probele provenite de la oxidarea eterogenă s-au centrifugat timp de 2 min cu viteza de 800 rpm (Centrifuga EBA 200). S-a determinat concentrația remanentă a antiinflamatorului (C_t) și consumul chimic de oxigen (CCO_t).

Metode de analiză

Spectrofotometria a fost aplicată pentru determinările calitative și cantitative ale diclofenacului sodic prezent în efluenții sintetici: concentrația antiinflamatorului (C_t) și CCO_t, conform metodelor prevăzute în [22,23].

Concentrația compușilor organici a fost determinată din curba de etalonare pentru CCO, conform ecuației dreptei $y = 0,0016x + 0,003$, unde coeficientul de corelație este 0,9998. În baza valorilor CCO_t, s-a calculat gradul de oxidare/mineralizare, conform relației (1):

$$\text{Oxid/min (\%)} = \frac{(CCO_0 - CCO_t)}{CCO_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

unde CCO₀ este valorarea CCO₀ la timpul 0, iar CCO_t este valoarea CCO la timpul t (min). Concentrația remanentă a substratului (DCF) – C_t (mg/L) a fost determinată din ecuația curbei de etalonare, conform ecuației dreptei: $y = 0,0252x + 0,0636$, unde coeficientul de corelație este 0,9993. Legea Lambert-Beer se respectă în intervalul de concentrație de la 5 până la 100 mg/L. Performanța de degradare a fost calculată conform relației (2):

$$P (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

unde C₀ – concentrația inițială a DCF (mg/L),

iar C_t – concentrația remanentă a DCF (mg/L)

Rezultate și discuții

În lucrare sunt prezentate rezultatele științifice privind studiul legităților cinetice ale proceselor de oxidare avansată a DCF prin oxidare catalitică omogenă: a) fără surse de energie DCF/Fe²⁺/H₂O₂ (reagentul Fenton) și b) cu diferite surse de energie (radiații UV ($\lambda=254$ și 365 nm)) în sistemele DCF/UV, DCF/H₂O₂/UV, DCF/Fe²⁺/H₂O₂/UV, DCF/TiO₂/UV, DCF/TiO₂/H₂O₂/UV și radiație ultrasonică DCF/US/H₂O₂.

Degradarea diclofenacului sodic din soluțiile apoase prin aplicarea fotolizei și a proceselor de oxidare avansată (POA) a fost estimată prin studierea cineticii procesului catalitic (vitezele de reacție ($\Delta c/\Delta t$, molL⁻¹s⁻¹), determinarea constantelor de viteză (k_t , s⁻¹), a timpului de înjumătățire ($\tau_{1/2}$, s) și a mecanismelor de oxidare. Procesul de degradare a fost monitorizat după variația concentrației de DCF și a valorilor CCO, în funcție de diferiți parametri fizico-chimici, cum ar fi: timpul de reacție, valoarea pH-ului, concentrația oxidantului (H₂O₂), a catalizatorului (Fe²⁺ și TiO₂), concentrația inițială a substratului (DCF), intensitatea razelor UV ($\lambda = 254$ nm și 365 nm).

Influența pH-ului asupra degradării diclofenacului sodic

Conform datelor obținute, s-a stabilit că în primele 3 min de reacție degradarea/mineralizarea are loc rapid și poate fi descrisă ca reacție cinetică de ordinul pseudo unu. Valoarea pH-ului influențează asupra structurii poluantului DCF, solubilității și vitezei reacției de oxidare. Efectul pH-ului asupra degradării/mineralizării DCF a fost studiat în intervalul de pH 2,5-5,0, menținându-se constante concentrațiile inițiale ale reactanților (0,1 mM ioni Fe²⁺ și 1 mM H₂O₂) și a substratului (50 mg/L DCF) timp de 30 min. În Tabelul 2 sunt prezentate datele cinetice de degradare/mineralizare a DCF în funcție de valoarea pH-ului, la oxidarea cu reagentul Fenton.

Tabelul 2

Înlăturarea DCF (50 mg/L) din soluție apoasă la diferite valori ale pH-ului (după 180 s de reacție)

pH-ul	C _t , mg/L	Degradarea, %	Reducerea CCO, %	$k \cdot 10^{-3}$, s ⁻¹	$\Delta c/\Delta t \cdot 10^{-7}$, molL ⁻¹ s ⁻¹
2,5	12,5	75,5	83,6	7,74	6,55
3,0	14,3	72,0	59,4	6,94	6,22

3,5	20,9	59,1	57,8	4,81	5,05
4,3	29,1	42,9	55,1	2,98	3,61
5,0	32,8	35,7	50,0	2,32	0,30

Conform datelor tabelare, se observă că cinetica procesului de degradare/mineralizare scade pe măsură ce pH-ul se mărește. La un pH mai acid, degradarea soluției de DCF crește, iar acest efect este maxim la pH 2,5. Deoarece pKa-ul diclofenacului este de 4,15, prezintă, de obicei, fie o structură moleculară (pH < 4,15), fie o structură cristalină (pH > 4,15). Degradarea mai mare a soluției de DCF la un pH acid s-ar putea datora solubilității înalte. Având în vedere rezultatele obținute la pH de 2,5 în sistemul Fenton și Fenton/UV, în continuare procesele de oxidare omogenă s-au realizat la acest pH și la pH 5,0 pentru sistemele model în lipsa ionilor Fe²⁺.

Influența intensității razelor UV asupra degradării diclofenacului sodic

Pentru a observa efectul fotolizei diclofenacului sodic la iradiere cu raze UV, experimentul a fost efectuat la o concentrație inițială de 50 mg/L soluție de DCF și pH 2,5. La fotoliza directă și indusă a DCF din soluție apoasă cu raze UV ($\lambda < 400$ nm), s-a constatat că în cazul iradierii cu raze UV-C (254 nm) procesul de oxidare decurge mai intens, parametrii cinetici de degradare/mineralizare sunt mai mari: constanta vitezei de reacție (k) fiind de $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ și viteza de reacție ($\Delta c/\Delta t$) de $5,05 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$, comparativ cu constanta vitezei 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 model cu raze UV-A (365 nm). Această diferență între razele UV-C și UV-A 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. Lipsa în structură a grupărilor capabile să absoarbă în domeniul radiațiilor solare cu $\lambda = 300-400$ nm reduce susceptibilitatea substratului la fotoliza directă; astfel, n-au fost remarcate schimbări ale concentrației inițiale a substratului, de unde s-a dedus că energia radiațiilor UV-A ($\lambda = 315-400$ nm) nu este suficientă pentru a genera transformări ale substratului. În baza rezultatelor experimentale obținute, în continuare, soluția de diclofenac sodic se va iradia cu raze UV-C, în vederea obținerii unor performanțe înalte de degradare/mineralizare.

Influența naturii catalizatorului asupra degradării antiinflamatorului

Pentru a stabili influența naturii catalizatorului asupra cineticii de degradare/mineralizare, s-au studiat diferite tipuri de sisteme model (Tab.3).

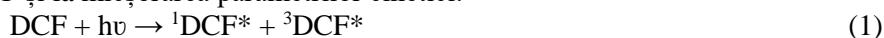
Tabelul 3

Înlăturarea DCF (50 mg/L) din soluție apoasă în funcție de natura catalizatorului (după 600 s timp de reacție), UV-C, [H₂O₂]₀ = 1 mM și [Fe²⁺]₀ = 0,1 mM, US=50/60 kHz, [TiO₂]₀ = 0,1 g/L, 25°C

Sisteme model	C _t , mg/L	Degradarea, %	Reducerea CCO, %	$k \cdot 10^{-3}$, s ⁻¹	$\Delta c/\Delta t \cdot 10^{-7}$, molL ⁻¹ s ⁻¹	$\tau_{1/2}$, s
DCF/UV	48,4	5,2	77,9	0,5	0,08	1386
DCF/H ₂ O ₂ /UV	21,3	58,3	77,1	1,14	1,50	608
DCF/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	9,4	81,6	80,4	2,7	2,11	257
DCF/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	12,2	76,2	84,0	2,3	1,98	301
DCF/H ₂ O ₂ /US	45,0	11,7	60,9	0,2	0,25	3466
DCF/TiO ₂ /UV	36,4	32,7	92,9	0,54	0,71	1290
DCF/TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	45,5	14,0	82,4	0,16	0,23	4359

Soluția de diclofenac sodic poate fi supusă procesului de transformare prin fotoliză directă la iradiere cu raze UV-C ($\lambda = 254$ nm), datorită faptului că absoarbe în domeniul radiațiilor ultraviolete la $\lambda = 276$ nm. Însă parametrii cinetici de degradare prin fotoliză directă sunt mai scăzuți comparativ cu parametrii obținuți la fotooxidarea sistemului DCF/H₂O₂/UV timp de 10 min, deoarece procesul de oxidare are loc numai prin absorbția DFC. Un potențial mecanism de oxidare a poluantului la fotoliza directă este redat de ecuațiile (1) și (2). Absorbția luminii poate promova o moleculă fotosensibilizată prezentă în medicament. Ca rezultat, la absorbția unei cuante de lumină, DCF poate fi transformat în starea sa de singlet sau în starea de triplet excitat (*Ec. (1)* și (*2*)), iar o varietate de căi pot dezactiva astfel de tripleți. Una dintre ele duce la formarea oxigenului molecular singlet atunci când energia se transferă la oxigen (*Ec. (2)*). Oxigenul singlet este o formă excitată

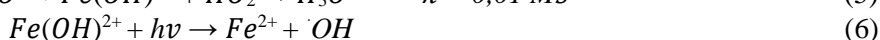
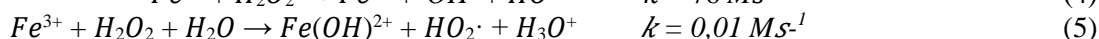
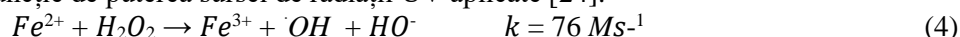
de oxigen, care poate reacționa rapid cu anumiți acceptori, formând adesea produse peroxidice. Astfel, ecuația (2) duce la stabilirea moleculei de DCF și la micșorarea parametrilor cinetici.



În prezența peroxidului de hidrogen, pentru sistemul DCF/H₂O₂/UV s-a obținut o performanță de degradare/mineralizare mult mai mare (58%), iar cinetica de conversie a DCF are loc cu o viteză de reacție de trei ori mai mare ($1,5 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$) comparativ cu sistemul DCF/UV ($0,08 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$). Fotoliza UV-C a H₂O₂ este considerată a fi cea mai simplă și eficientă modalitate de generare *in situ* a radicalilor OH, particule cu potențial oxidativ înalt ($E^0=2,8 \text{ V}$). Ca rezultat al fotolizei directe a H₂O₂, conform mecanismului redat de ecuația (3), are loc scindarea homolitică a moleculei de H₂O₂ cu formarea a doi radicali OH per moleculă, deși se consideră că doar unul este implicat în degradarea substanțelor organice, în timp ce celălalt suferă transformări după un mecanism radicalic în lanț. Datorită faptului că DCF are absorbantă maximă în regiunea UV-C ($\lambda = 276 \text{ nm}$), el se supune fotolizei directe, concurând cu oxidantul (H₂O₂) prezent în soluție pentru energia emisă. Prin urmare, cinetica de conversie sporită poate fi atribuită efectului combinat al ambelor mecanisme (Ec. (2) și (3)).



Pentru accelerarea procesului de oxidare omogenă, în calitate de catalizator s-au folosit ionii Fe²⁺. Oxidarea poluanților farmaceutici cu reagentul Fenton constă în interacțiunea ionilor Fe²⁺ cu H₂O₂, generând ioni Fe³⁺ și radicali hidroxil (Ec. (4)). Ionii Fe³⁺ formați sunt reduși la Fe²⁺, conform ecuației (5), dar această reacție are o constantă de viteză mică față de procesul foto-Fenton, care diferă prin transformarea fotochimică a ionilor Fe³⁺ la [Fe(OH)²⁺], astfel regenerându-se ionii Fe²⁺, așa cum se arată în ecuația (6), cu o constantă semnificativă a vitezei, în funcție de puterea sursei de radiații UV aplicate [24].

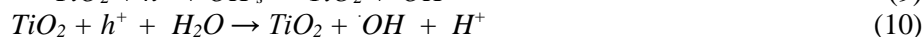
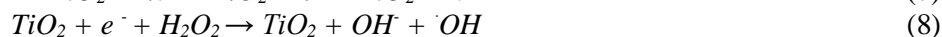
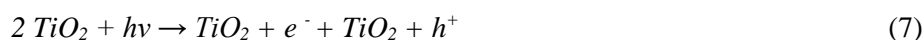


Prezența ionilor Fe²⁺ în sistemele DCF/Fe²⁺/H₂O₂ și DCF/Fe²⁺/H₂O₂/UV conduce la o conversie aproape completă în primele 3 min de reacție; astfel, atât performanța de degradare, cât și gradul de oxidare/mineralizare sunt, în medie, de 80%. Aceste performanțe înalte sunt rezultatul formării ionilor aqua 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, cinetica de degradare/mineralizare respectă aceleași legități caracteristice sistemului Fenton, deoarece Fe(OH)²⁺ ce se formează absorb razele UV în intervalul de lungimi de undă de la 290 până la 410 nm și formează radicali OH.

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

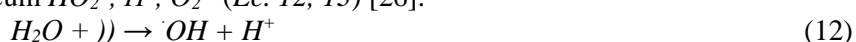
Diclofenac + reagent Fenton → [*compuși intermediari aromatici*] + CO₂, cu o constantă de viteză mult mai mare (k₁), comparativ cu k₂ de transformare a compușilor aromatici în compuși intermediari alifatici: [*compuși intermediari aromatici*] → [*compuși intermediari alifatici*] + CO₂, timp de 30 min.

Oxidarea eterogenă este la fel o metodă eficientă de degradare și mineralizare a produselor farmaceutice. Mecanismele de interacțiune a compușilor organici cu dioxidul de titan sunt cunoscute în literatura de specialitate [26]. Procesul de fotocataliză este determinat de iradierea catalizatorului cu raze UV-C, iar ca răspuns la absorbția acestor radiații se pot forma diferite particule oxidative (Ec. (7)-(10)). Fotocatalizatorii nu sunt implicați direct în oxidarea și mineralizarea soluției de DCF, însă asigură condițiile necesare pentru formarea particulelor oxidative [25].



O cinetică de conversie mult mai lentă a DCF observată în cazul sistemului DCF/UV/TiO₂ ($\Delta c/\Delta t$ de $0,7 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$), în comparație cu sistemul DCF/UV/H₂O₂ ($\Delta c/\Delta t$ de $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$), poate fi atribuită ratei de recombinare relativ ridicată a h⁺ cu e⁻ și influenței scăzute a fotolizei directe. În sistemul aplicat DCF/UV/TiO₂, perechile electroni/găuri (e⁻/h⁺) sunt generate pe suprafața fotocatalizatorului (Ec. (7)), cu formarea ulterioară a radicalilor OH (Ec. (8)) sau OH⁻ cu găuri fotogenerate [17]. Astfel, în procesul fotocatalitic, DCF poate fi oxidat direct de găurile fotogenerate sau prin reacții conduse de radicalii OH. Însă trebuie remarcat faptul că h⁺ posedă un potențial de oxidare mai mic (E⁰=2,53 V) decât potențialul radicalului OH (E⁰=2,80 V) [20], deși timpul de înjumătățire a DCF din sistemul DCF/TiO₂/UV (1290 s) a fost de două ori mai mare decât din sistemul DCF/H₂O₂/UV. În prezența oxidantului DCF/TiO₂/H₂O₂/UV, conversia DCF are loc cu o viteză de reacție mult mai mică ($0,23 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$) față de sistemul DCF/TiO₂/UV ($0,71 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$), deoarece a crescut capacitatea de adsorbție a TiO₂ față de DCF în lipsa oxidantului.

Este bine cunoscut faptul că radicalii OH pot fi generați la tratarea apei cu ultrasunete (US), unde, suplimentar, se formează și alte specii active, precum HO₂•, H•, O₂•⁻ (Ec. 12, 13) [26].



În prezența radiației ultrasonice (US) și a oxidantului (H₂O₂), degradarea sonolitică a DCF are loc doar 11,7% cu o viteză de reacție de $0,25 \cdot 10^{-7} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$ și o constantă de viteză de $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Adăugarea de H₂O₂ ar putea afecta degradarea DCF în diferite moduri. Pe de o parte, H₂O₂ poate reacționa cu radicalii OH și are loc reducerea concentrației acestora, iar, pe de altă parte, H₂O₂ poate suferi o degradare sonolitică și produce radicali OH (Ec. (12)).

Diferența dintre rata de reducere a valorilor CCO și eficiența eliminării DCF se datorează, probabil, prezenței intermediarilor organici stabili și formării de subproduse recalcitrante.

După valorile vitezelor de reacție și ale timpilor de înjumătățire obținute la degradarea a 50 mg/L soluție de diclofenac sodic se poate elabora șirul degradării DCF prin aplicarea POA, după cum urmează: DCF/Fe²⁺/H₂O₂ > DCF/Fe²⁺/H₂O₂/UV > DCF/H₂O₂/UV > DCF/TiO₂/UV > DCF/UV > DCF/H₂O₂/US > DCF/TiO₂/H₂O₂/UV.

În baza rezultatelor obținute și conform datelor prezentate în Tabelul 3, se observă că la oxidarea a 50 mg/L DCF din soluție apoasă cu reagentul Fenton rezultă cea mai înaltă performanță de degradare/mineralizare (81,6%). Procesul de degradare se realizează 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 de 257 s. Astfel, procesul de oxidare Fenton a diclofenacului sodic, în condiții optime stabilite experimental, poate fi propus ca un tratament eficient de decontaminare a apelor reziduale ce conțin antiinflamatori.

Concentrația inițială a substratului poate influența pozitiv sau negativ înlăturarea poluantului din soluții apoase, astfel că, în vederea optimizării concentrației inițiale de DCF, s-a investigat performanța de degradare/mineralizare în intervalul de concentrații de la 25 până la 100 mg/L pentru sistemul DCF/Fe²⁺/H₂O₂, care are cea mai mare rată de înlăturare în cel mai scurt timp de reacție.

Tabelul 4

Înlăturarea DCF din soluție apoasă DC/H₂O₂/Fe²⁺ în funcție de concentrația antiinflamatorului (după 600 s de reacție), [H₂O₂]₀ = 1 mM și [Fe²⁺]₀ = 0,1 mM

[DCF] ₀ , mg/L	C _{DCF} , mg/L	Degradarea, %	Reducerea CCO, %	k·10 ⁻³ , s ⁻¹	Δc/Δt · 10 ⁻⁷ , molL ⁻¹ s ⁻¹	τ _{1/2} , s
25	9,1	65,0	55,9	1,6	0,8	430
50	9,4	81,6	80,4	2,7	2,1	251
75	8,6	88,5	87,1	3,6	3,5	191
100	7,0	93,1	90,5	4,4	4,9	156

Conform rezultatelor experimentale expuse în Tabelul 4, s-a calculat viteza și constanta vitezei de reacție în funcție de concentrația inițială a DCF. S-a stabilit că pe măsură ce concentrația DCF se mărește de la 25 până la 100 mg/L, constantele de viteză a proceselor se măresc: $k_1 < k_2 < k_3 < k_4$ (0,0016, 0,0027, 0,0036, 0,0044 s⁻¹); astfel, performanțele de degradare cresc de la 65 până la 93%. Mineralizarea la fel a crescut odată cu creșterea concentrației inițiale a DCF de la 55 până la 90%, dar valorile CCO nu se încadrează în concentrația limită admisibilă (6-8 mgO/L). Pe măsură ce concentrația inițială a DCF crește, crește și numărul

intermediarilor organici stabili cu formarea, ulterioară, a subproduselor recalcitrante. Astfel, compușii remanenți necesită un tratament suplimentar, de exemplu, adsorbția pe cărbune activ.

Concluzii

După valorile vitezelor de reacție și ale timpilor de înjumătățire obținute la degradarea a 50 mg/L soluție de diclofenac sodic se poate elabora șirul degradării DCF prin aplicarea fotolizei și POA, după cum urmează: $DCF/Fe^{2+}/H_2O_2 > DCF/Fe^{2+}/H_2O_2/UV > DCF/H_2O_2/UV > DCF/TiO_2/UV > DCF/UV > DCF/H_2O_2/US > DCF/TiO_2/H_2O_2/UV$.

În baza rezultatelor obținute în cadrul lucrării s-a constatat că la oxidarea a 50 mg/L DCF din soluție apoasă cu reagentul Fenton rezultă cea mai înaltă performanță de degradare/mineralizare (81,6%). Procesul de degradare se realizează cu o constantă de viteză k de $2,7 \cdot 10^{-3} s^{-1}$, o viteză de reacție ($\Delta c/\Delta t$) de $2,1 \cdot 10^{-7} molL^{-1}s^{-1}$ și un timp de înjumătățire de 257 s. Astfel, procesul de oxidare Fenton a diclofenacului sodic, în condiții optime stabilite experimental, poate fi propus ca un tratament eficient de decontaminare a apelor reziduale ce conțin antiinflamatori.

Deși au fost obținute constatări promițătoare, diferențele dintre performanța de degradare, gradul de oxidare/mineralizare evidențiază pur și simplu comportamentul complex al diclofenacului sodic prezent în sistemele de analiză. Prin urmare, sunt necesare mai multe studii de degradare/mineralizare a antiinflamatorului studiat, în special pentru aplicarea la tratarea reală a apelor uzate.

Referințe:

1. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/RO/TXT/PDF/?uri=CELEX:52019DC0128&from=EN>
2. GONȚA, M., MOCANU, L., MATVEEVICI, V. Degradarea/mineralizarea antibioticelor în soluții apoase prin aplicarea proceselor de oxidare avansată. În: *Studia Universitatis Moldaviae (Seria Științe Reale și ale Naturii)*, 2022, nr.1(151), p.70-78. DOI: 10.5281/zenodo.6695787
3. MOCANU, L., GONȚA, M., MATVEEVICI, V., DUCA, Gh., PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Îndepărtarea cefalexinei din soluții apoase utilizând procesul fotocatalitic Fenton. În: *Revista de Știință, Inovare, Cultură și Artă „Akademos”*, 2021, nr.2(61), p.53-60. DOI: 10.52673/18570461.21.2-61.03
4. NIEMUTH, N.J., KLAPER, R.D. Emerging wastewater contaminant metformin causes intersex and reduced fecundity in fish. În: *Chemosphere*, 2015, no.135, p.38-45. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.03.060
5. MANU, B., MAHAMOOD, SH. Degradation kinetics of diclofenac in water by Fenton's oxidation. În: *J. Sustainable Energy Environ.*, 2012, no.3, p.173-176. www.thaiscience.info/Journals/Article/JOSE/10889723.pdf
6. ORAL, O., KANTAR, C. Diclofenac removal by pyrite-Fenton process: Performance in batch and fixed-bed continuous flow systems. În: *Science of The Total Environment*, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.084
7. POURZAMANI, H., HAJZADEH, Y., MENGELIZADEH, N. Application of three-dimensional electrofenton process using MWCNTs-Fe₃O₄ nanocomposite for removal of diclofenac. În: *Process Safety and Environmental Protection*, 2018. DOI: 10.1016/j.psep.2018.08.014
8. STYLIANOU, K., HAPESHI, E., VASQUEZ, M. I., FATTA-KASSINOS, D., VYRIDES, I. Diclofenac biodegradation by newly isolated Klebsiella sp. KSC: Microbial intermediates and ecotoxicological assessment. În: *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, no.6(2), p. 3242-3248. DOI: 10.1016/j.jece.2018.04.052
9. GENÇ, N., DURNA PIŞKIN, E., ERKIŞI, E. Optimization of the adsorption of diclofenac by activated carbon and the acidic regeneration of spent activated carbon. În: *Water Science and Technology*, 2020, no.83. DOI:10.2166/wst.2020.577
10. FATEHIFAR, M., BORGHEI, S.M., EKHLASI, A. Application of Moving Bed Biofilm Reactor in the Removal of Pharmaceutical Compounds (Diclofenac and Ibuprofen). În: *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, DOI: 10.1016/j.jece.2018.08.029
11. IGHALO, J.O., ADENIYI, A.G. Mitigation of Diclofenac pollution in aqueous media by adsorption. În: *ChemBioEng. Reviews*, 2020. DOI:10.1002/cben.201900020
12. RAVINA, M., CAMPANELLA, L., KIWI, J. Accelerated mineralization of the drug Diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor. În: *Water Research*, 2002, no.36(14), p.3553-3560. DOI: 10.1016/s0043-1354(02)00075-1
13. ALAZAIZA, M.Y., ALBAHNASAWI, A., ALI, G.A., BASHIR, M.J., NASSANI, D.E. Application of natural coagulants for pharmaceutical removal from water and wastewater: A Review. În: *Water*, 2022, no.14. DOI: 10.3390/w14020140
14. ARZATE-SALGADO, S.-Y., MORALES-PÉREZ, A.-A., SOLÍS-LÓPEZ, M., RAMÍREZ-ZAMORA, R.-M. Evaluation of metallurgical slag as a Fenton-type photocatalyst for the degradation of an emerging pollutant: Diclofenac. În: *Catalysis Today*, 2016, 266, p.126-135. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.09.026

15. YAGHMAEIAN, K., YOUSEFI, N., BAGHERI, A., MAHVI, A., et. al. Combination of advanced nano-fenton process and sonication for destruction of diclofenac: Variables Optimization using Response Surface Method. In: *Research Square*, 2022. DOI: 10.21203/rs.3.rs-1267842/v1
16. XU, L., WANG, J. A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol. In: *Journal of hazardous materials*, 2011, no.186, p.256-264. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.116
17. BAE, S., KIM, D., LEE, W. Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation. In: *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, no.134, p.93-102.
18. ANGOSTO, J.M., ROCA, M.J., FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J.A. Removal of Diclofenac in wastewater using biosorption and advanced oxidation techniques: Comparative Results. In: *Water*, 2020, no.12(12). DOI: 10.3390/w12123567
19. PERISIC, D. J., KOVACIC, M., KUSIC, H., STANGAR, U. L. Comparative analysis of UV-C/H₂O₂ and UV-A/TiO₂ processes for the degradation of diclofenac in water. In: *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2016, no.118(2), p.451-462. DOI: 10.1007/s11144-016-1027-4
20. CHONG, SH., ZHANG, G., ZHANG, N., LIU, Y. Diclofenac degradation in water by FeCeOx catalyzed H₂O₂: Influencing factors, mechanism and pathways. In: *Journal of Hazardous Materials*, 2017, no.334, p.150-159. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.04.008
21. SULAIMAN, S., AL-JABARI, M. Enhanced adsorptive removal of diclofenac sodium from aqueous solution by bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. In: *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, 2021, no.28, p.51-63. DOI: 10.1080/25765299.2021.1878655
22. KHASKHELI, A.R., SIRAJUDDIN, S.T.H., MAHESAR, S.A. Simpler and faster spectrophotometric determination of diclofenac sodium in tablets, serum and urine samples. In: *Pakistan Journal of Analytical and Environmental Chemistry*, 2009, no.10(1-2), p.53-58.
23. SURPATEANU, M., ZAHARIA, C. Determinarea substanțelor oxidabile din apă. În: *Chimia Mediului: teste de control în laborator și probleme (I)*, 2013-2014, p.45-46.
24. GOZLAN, I., ROTSTEIN, A. AVISAR, D. Amoxicillin-degradation products formed under controlled environmental conditions: Identification and determination in the aquatic environment. In: *Chemosphere*, 2013, no.91(7), p.985-992. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.01.095
25. KANAKARAJU, D., GLASS, B.D., OELGEMÖLLER, M. Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment. In: *Environmental Chemistry Letters*, 2014, no.12(1), p. 27-47. DOI: 10.1007/s10311-013-0428-0
26. MONTEAGUDO, J.M., EL-TALIAWY, H., DURÁN, A., CARO, G., BESTER, K. Sono-activated persulfate oxidation of diclofenac: Degradation, kinetics, pathway and contribution of the different radicals involved. In: *Journal of Hazardous Materials*, 2018, p.457-465. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.06.03

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Programului de Stat *Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu* cu cifrul 20.80009.500727 și a fost finanțată de Ministerul Educației și Cercetării.

Date despre autori:

Larisa MOCANU, master în Chimie ecologică și protecția mediului; cercetător științific în LCȘ *Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne*, Departamentul Chimie Industrială și Ecologică „Academician Gheorghe DUCA”, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: lmdordea@gmail.com

ORCID: 0000-0003-3306-5292

Maria GONȚA, doctor habilitat, profesor universitar; cercetător științific principal în LCȘ *Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne*, Departamentul Chimie Industrială și Ecologică „Academician Gheorghe DUCA”, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: mvgonta@yahoo.com

ORCID: 0000-0003-3476-0967

Vera MATVEVICI, doctor în chimie; cercetător științific superior în LCȘ *Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne*, Departamentul Chimie Industrială și Ecologică „Academician Gheorghe DUCA”, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: vmatveevici@yahoo.com

ORCID: 0000-0002-4669-0081

Prezentat la 19.10.2022