

ALEKSANDAR M. VESELINOVIĆ¹
ALEKSANDAR LJ. BOJIĆ²
MILOVAN M. PURENOVIĆ²
GORAN M. NIKOLIĆ¹
TATJANA D. ANĐELKOVIĆ²
STEFAN D. DAČIĆ³
DANIJELA V. BOJIĆ²

¹Medicinski fakultet, Odsek za farmaciju, Niš, Srbija

²Prirodno-matematički fakultet, Odsek za hemiju, Niš, Srbija

³Medicinski fakultet, Odsek za stomatologiju, Niš, Srbija

NAUČNI RAD

UDK 547.992:544.526.2:546.215

DOI: 10.2298/HEMIND100315036V

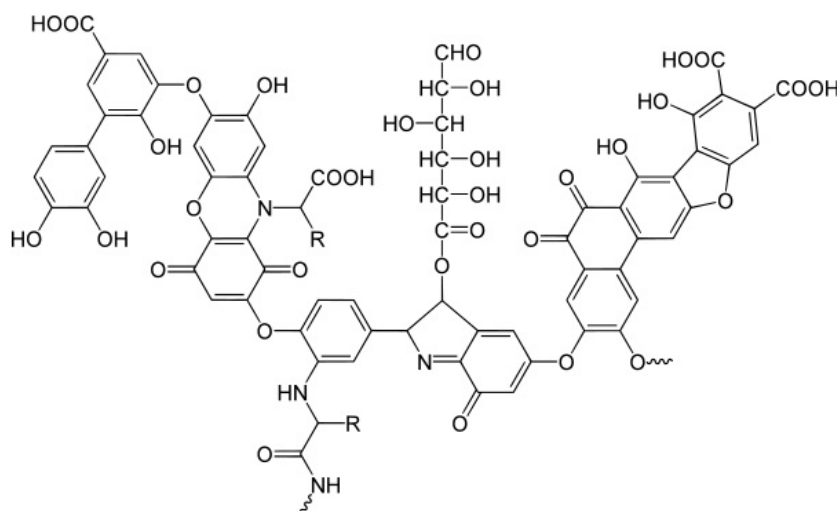
ISPITIVANJE UTICAJA PARAMETARA UV/H₂O₂ PROCESA NA DEGRADACIJU HUMINSKIH KISELINA

Proučavana je degradacija huminskih kiselina (HA) u vodenom rastvoru pod dejstvom UV zračenja u prisustvu H₂O₂ (UV/H₂O₂ proces). Kao izvor UV zračenja korišćene su živine lampe niskog pritiska sa maksimumom emisije na 253,7 nm. Procena efikasnosti UV/H₂O₂ procesa vršena je praćenjem rezidualne koncentracije HA primenom UV/Vis spektrofotometrije. Nađeno je da UV zračenje bez prisustva H₂O₂ ima zanemarljiv efekat na HA u vodenom rastvoru. Dodatak H₂O₂ značajno povećava efikasnost degradacije HA delovanjem UV zračenja pri čemu je proces najefikasniji pri koncentraciji H₂O₂ od 0,01 mol dm⁻³. U radu je takođe ispitivan uticaj inteziteta UV zračenja, pH vrednosti, kao i prisustva karbonata i nitrata na efikasnost UV/H₂O₂ procesa.

Huminske supstance su sveprisutne u vodi, zemljištu i sedimentima, što ih čini jednim od najrasprostranjenijih klasa prirodnih proizvoda na Zemlji [1]. One predstavljaju oko 25% organskog ugljenika na zemlji i obuhvataju 50–75% organski rastvorenog ugljenika u vodi. Huminske supstance se mogu podeliti po rastvorljiv-

se na višim vrednostima pH dobro rastvaraju. Prava struktura huminskih kiselina je isuviše kompleksna da bi se u potpunosti odredila, ali se u literaturi mogu naći naznake njihove strukture (slika 1) [1].

Huminske kiseline formirane u različitim geografskim područjima, iako imaju dosta zajedničkih osobina,



Slika 1. Predložena struktura HA [1].
Figure 1. Suggested structure of HA [1].

ivosti u vodi na tri frakcije: huminske kiseline, fluvo kiseline i humin. Huminske kiseline (eng. *humic acids* (HA)) definišu se kao frakcija huminskih supstanci, koja nije rastvorna u vodi u kiseljoj sredini (pH ispod 2), ali

međusobno su ipak različite. U proizvodima razlaganja HA pod dejstvom oksidacionih sredstava nađena su različita jedinjenja kao što su indol, skatol, pirol, pirokatehinska kiselina, derivati benzena i fenola, čime je potvrđena ciklična i aromatična struktura jezgra [1–3].

Prisustvo HA u vodama tretiranim za humanu upotrebu je nepoželjno pre svega jer primenom uobičajnih postupaka pripreme vode za piće (hlorisanje) mogu nastati toksični i kancerogeni proizvodi (dezinfekcioni nusprodukti, eng. *disinfection by-products*, (DBP)) [4–

Autor za prepisku: A. Veselinović, Odsek za farmaciju, Medicinski fakultet Univerziteta u Nišu, Bulevar dr Zorana Đinđića 81, 18000 Niš, Srbija.

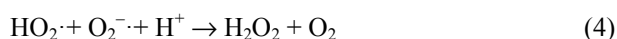
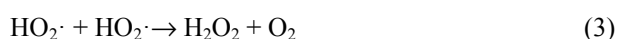
E-pošta: aveselinovic@medfak.ni.ac.rs

Rad primljen: 15. mart 2010.

Rad prihvaćen: 15. maj 2010.

–10]. Preko 250 različitih DBP koji su do danas identifikovani imaju negativan efekat po ljudsko i životinjsko zdravlje [9,10]. Jedan od načina prevazilaženja problema nastanka DBP je primena UV zračenja za dezinfekciju vode, najčešće u kombinaciji sa nekim oksidacionim sredstvom (unapređeni oksidacioni procesi, eng. *advanced oxidation processes* (AOPs)) [11–15]. Ovi procesi (AOPs) bazirani na UV/H₂O₂ vrše efikasno degradaciju huminske kiseline u vodi [16–18]. Vodeni rastvori huminskih kiselina sa H₂O₂ izlažu se UV zračenju talasne dužine 254 nm, a kao izvor UV zračenja koriste se živine lampe niskog pritiska. Osnovna prednost UV/H₂O₂ procesa je da nema građenja toksičnih/kancerogenih hlorovanih DBP kao kod hlorisanja vode za piće. Sa druge strane UV/H₂O₂ proces je skuplji od hlorisanja pa je tim pre neophodno optimizovanje parametara procesa s ciljem postizanja maksimalne efikasnosti uklanjanja HA.

Dezinfekciona i oksidativna sposobnost UV/H₂O₂ sistema bazirana je na stvaranju reaktivnih slobodnih radikala:



Glavno oksidaciono sredstvo u UV/H₂O₂ procesu je OH radikal koji vrši neselektivnu oksidaciju organskih molekula, pri čemu se konstante brzine reakcije nalaze u opsegu od 10⁶ do 10¹⁰ mol⁻¹ s⁻¹ [19]. Preliminarna ispitivanja fotolitičke degradacije H₂O₂ u fotoreaktoru koji je korišćen u ovom radu dala su rezultate koji su u saglasnosti sa navedenim literaturnim podacima [20]. Proizvodnja OH radikala je u direktnoj vezi sa intezitetom UV zračenja i istraživanja su pokazala da povećanje inteziteta UV zračenja povećava degradacionu efikasnost UV/H₂O₂ procesa [19,21]. Prirodne vode često sadrže HCO₃⁻/CO₃²⁻ i NO₃⁻ koji mogu imati uticaja na proces fotolize. Karbonati pokazuju efekat hvatača slobodnih radikala (eng. *scavenging effect*) jer reaguju sa OH radikalom [22,23] i na taj način smanjuju njegovu efektivnu koncentraciju. Nitratni anjon može imati uticaj na efikasnost fotolize zato što apsorbuje UV zračenje talasne dužine 254 nm i na taj način smanjuje raspoloživo UV zračenje za proizvodnju OH radikala koji vrše degradaciju HA.

Cilj ovog istraživanja bio je optimizacija parametara UV/H₂O₂ procesa radi postizanja maksimalne efikasnosti degradacije HA. Zbog toga je vršeno ispitivanje uticaja inteziteta UV zračenja, pH vrednosti rastvora, koncentracije H₂O₂, prisustva i koncentracije HCO₃⁻/CO₃²⁻ i NO₃⁻ na fotolitičku degradaciju HA.

EXPERIMENTALNI DEO

Reagensi

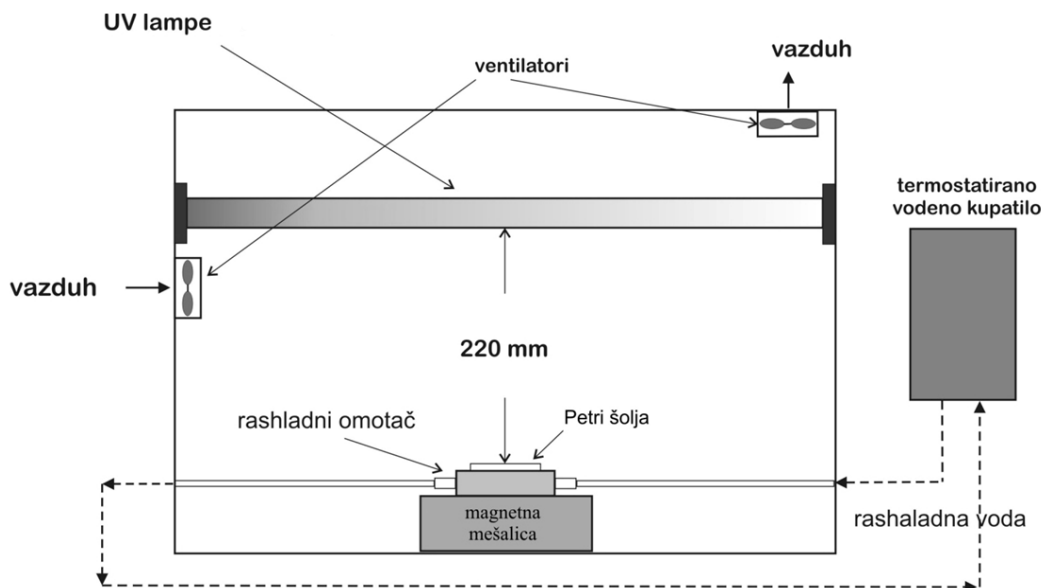
Svi reagensi su bili "reagent grade" i korišćeni su bez prečišćavanja, osim gde je navedeno. Za pripremu svih vodenih rastvora korišćena je dejonizovana voda (<5 μS cm⁻¹). U radu je korišćena HA (Fluka, Švajcarska) koja je pre upotrebe sušena 2 sata na 105 °C. Osnovni rastvor HA koncentracije 100,0 mg dm⁻³ pripreman je rastvaranjem HA pri pH 9. Nakon rastvaranja HA pH vrednost rastvora je podešena na 7 pomoću rastvora HCl koncentracije 0,01 mol dm⁻³, rastvor je centrifugiran na 3000 o/min i nakon toga filtriran kroz mikrofilter dimenzije pora 0,45 μm (Millipore, USA). Osnovni rastvor H₂O₂ koncentracije 0,1 mol dm⁻³ pripreman je od 30% H₂O₂ (Zorka, Srbija) čija je tačna koncentracija određivana titracijom sa KMnO₄. Osnovni rastvor karbonata koncentracije 0,1 mol dm⁻³ napravljen je rastvaranjem odgovarajuće mase Na₂CO₃ (Zorka, Srbija). Osnovni rastvor nitrata koncentracije 1 g dm⁻³ napravljen je rastvaranjem odgovarajuće mase NaNO₃ (Zorka, Srbija). Radni rastvori pojedinih komponenti sistema pripremani su razblaživanjem osnovnih rastvora neposredno pre fotodegradacionih eksperimenata.

UV Fotoreaktor

Svi fotohemijski eksperimenti su izvedeni u fotoreaktoru sopstvene konstrukcije koji je šematski prikazan na slici 2. Kao izvor zračenja korišćene su živine lampe niskog pritiska, sa maksimumom emisije na 253,7 nm (28 W TUV, Philips, Holandija). Deset UV lampi je postavljeno paralelno u reflektoru na vrhu reaktora koji je izrađen od od prokrona radi bolje refleksije svetlosti. Korišćen je sistem vazdušnog hlađenja radi održavanja konstantne temperature. UV lampe su uključivane 10 min pre početka svakog eksperimenta da bi se stabilizovao intezitet zračenja. Intezitet UV zračenja je meren UV-metrom Solarmeter model 8.0 UVC (Solartech, USA) i ukupni intezitet UV zračenja je kontrolisan preko uključivanja različitog broja lampi i maksimum inteziteta bio je 1950 μW cm⁻² (sa svim uključenim lampama) na rastojanju 22 cm od površine radnog rastvora.

Eksperimentalni postupak i analiza

Vodeni rastvori su izlagani UV zračenju u otvorenoj petrijevoj šolji (prečnika 30 cm) koja je bila postavljena na magnetnu mešalicu u vodenom kupatilu radi održavanja konstantne temperature od 25 °C. Radna zapremina eksperimentalnog rastvora iznosila je 400 cm³. Alikvoti od 5 cm³ su uzimani u pravilnim vremenskim intervalima, a određivanje rezidualne koncentracije HA je vršeno spektrofotometrijski, merenjem apsorbance na 310 nm [24]. Spektrofotometrijska analiza rastvora vršena je na UV/Vis spektrofotometru Scientific Thermo Evolution 60 (USA).



Slika 2. Šematski prikaz fotoreaktora.
Figure 2. Schematic layout of photoreactor.

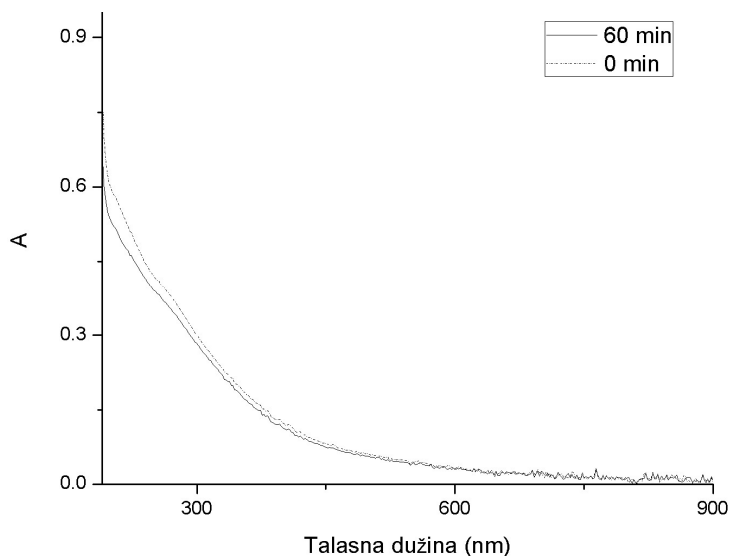
Konstante brzina fotolitičke degradacije HA određivane su pod pretpostavkom da je reakcija u početnoj fazi pseudoprvo reda, jer rezidualna koncentracija HA u prvih 15 min tretmana pokazuje linearno opadanje. Fitovanjem vrednosti u oblasti linearne promene koncentracije HA u vremenu (vreme fotolize od 0, 5 i 15 min) dobijena je jednačina prave čiji je nagib (sa pozitivnim predznakom) uzet za konstantu brzine.

REZULTATI I DISKUSIJA

Spektri vodenih rastvora HA izloženih UV zračenju intenziteta $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$ u vremenskom intervalu do

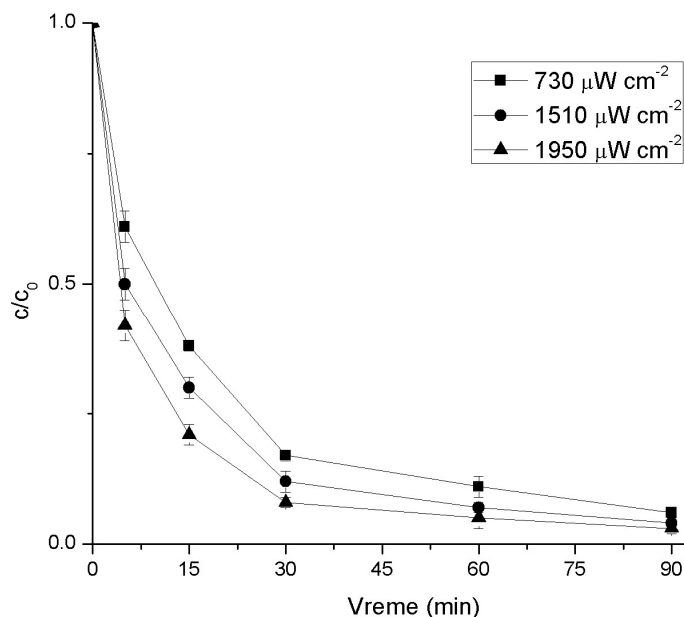
60 min prikazani su na slici 3. Dobijeni rezultati pokazuju zanemarljiv efekat UV zračenja na fotolizu HA u odsustvu H₂O₂.

Rezultati ispitivanja uticaja intenziteta primenjenog UV zračenja na fotolitičku degradaciju HA u prisustvu H₂O₂ koncentracije $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ prikazani su na slici 4. Promena koncentracije HA u zavisnosti od vremena data je kao normalizovana vrednost. Dobijeni rezultati su pokazali da se sa smanjenjem intenziteta UV zračenja povećavaju rezidualne koncentracije HA što ukazuje na smanjenje efikasnosti fotodegradacije. U prvih 15 min tretmana razlika između rezidualnih koncentracija HA u



Slika 3. UV/Vis spektri vodenih rastvora HA pre ozračivanja (—) i nakon 60 min (---) izlaganja UV zračenju ($c_0(\text{HA}) = 25 \text{ mg dm}^{-3}$, pH 7, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Figure 3. UV/Vis spectra of HA water solutions before (—) and after 60 min (---) of UV light exposure ($c_0(\text{HA}) = 25 \text{ mg dm}^{-3}$, pH 7, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

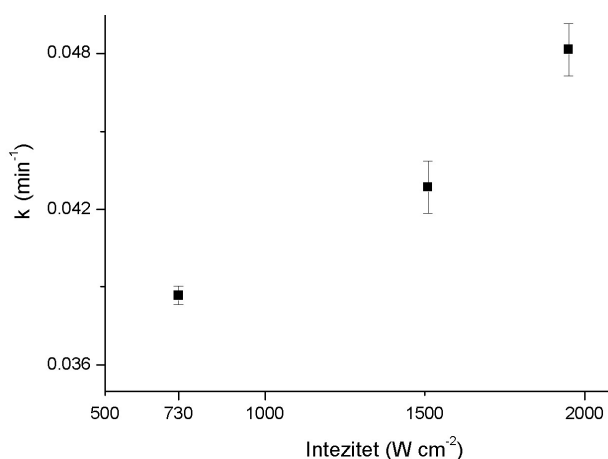


Slika 4. Zavisnost normalizovane vrednosti rezidualne koncentracije HA od vremena pri različitim intenzitetima UV zračenja ($c_0(\text{HA}) = 5 \text{ mg dm}^{-3}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH } 7$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Figure 4. The HA concentration normalised value dependance on time, with different UV light intensities ($c_0(\text{HA}) = 5 \text{ mg dm}^{-3}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH } 7$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

zavisnosti od inteziteta primenjenog UV zračenja je primetna. Sa povećanjem vremena tretmana, razlika između rezidualnih koncentracija opada, tako da se nakon 90 min tretmana one gotovo izjednačavaju.

Zavisnost konstante brzine fotolitičke degradacije HA od inteziteta primenjenog UV zračenja prikazana je na slici 5. Fotoliza je najbrža pri najintezivnijem zračenju tako da je konstanta brzine pri UV zračenju inteziteta od $1950 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$ oko 25% veća u odnosu na konstantu brzine dobijenu pri intezitetu UV zračenja od $730 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$.



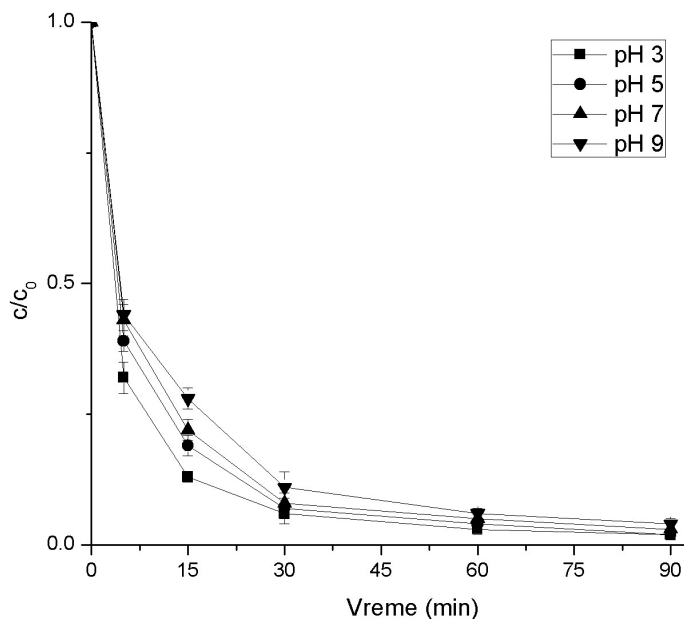
Slika 5. Zavisnost konstante brzine fotolitičke degradacije HA od inteziteta UV zračenja.

Figure 5. The dependance of HA photolytic degradation rate constants on UV light intensity.

Rezultati ispitivanja uticaja pH sredine na fotolitičku degradaciju HA prikazani su na slici 6. Dobijene vrednosti pokazuju da efikasnost fotolitičke degradacije značajno zavisi od pH sredine u ispitivanom opsegu pH vrednosti. Najveća količina HA razloži se u kiseloj sredini (pH 3) i sa povećanjem pH sredine povećava se rezidualna koncentracija HA i efikasnost fotodegradacije opada, te je najniža na pH 9. Ovaj efekat je naročito izražen u prvih 15 min tretmana, a sa daljim povećanjem vremena tretmana razlika između rezidualnih koncentracija u zavisnosti od polazne pH vrednosti rastvora opada.

Zavisnost konstante brzine fotolitičke degradacije HA od polazne pH vrednosti rastvora prikazana je na slici 7. Razlika između konstanti brzine na pH 3 i 9 je oko 20%. Ovakav uticaj pH sredine na brzinu fotodegradacije se može tumačiti dvojako. Prvo, H₂O₂ se ponaša kao slaba kiselina, a kiseli i konjugovani bazni oblik nemaju isti afinitet prema UV zračenju i ne daju iste radikale, pa je iz tog razloga efikasnost procesa u direktnoj vezi sa pH vrednošću sredine. Sa druge strane, HA su takođe slabe kiseline koja imaju različiti afinitet prema OH radikalu u zavisnosti od toga da li preovlađuje kiseli ili konjugovani bazni oblik.

Rezultati ispitivanja uticaja koncentracije H₂O₂ na fotolitičku degradaciju HA za različite početne koncentracije HA u rastvoru prikazani su na slici 8. Dobijene vrednosti promene rezidualne koncentracije HA sa vremenom ukazuju da u ispitivanom opsegu postoji optimalna koncentracija H₂O₂ od $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ pri kojoj je proces fotodegradacije HA najefikasniji. Razlog smanjenja efekta delovanja H₂O₂ sa povećanjem njegove

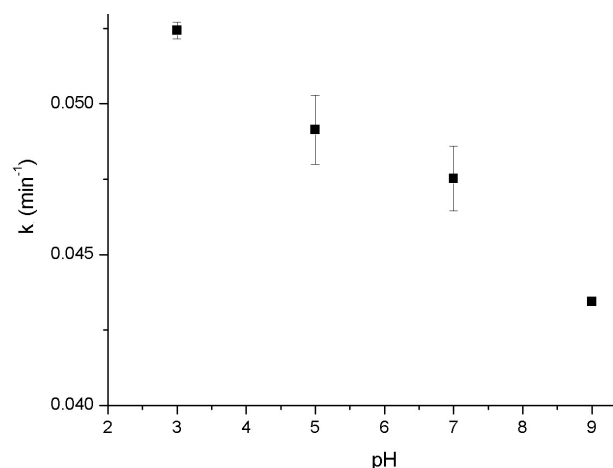


Slika 6. Zavisnost normalizovane vrednosti rezidualne koncentracije HA od vremena pri različitim pH vrednostima ($c_0(\text{HA}) = 10 \text{ mg dm}^{-3}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1950 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$).
 Figure 6. The HA concentration normalised value dependance on time, with different pH values ($c_0(\text{HA}) = 10 \text{ mg dm}^{-3}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $I = 1950 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$).

koncentracije iznad optimalne vrednosti je najverovatnije reakcija između H₂O₂ i OH radikala u kojoj se H₂O₂ ponaša kao hvatač slobodnih radikala (eng. *scavenger*) OH radikala, gradeći HO₂·radikal:



Reakcija (6) pokazuje da se koncentracija OH radikala smanjuje sa povećanjem koncentracije H₂O₂ [23].



Slika 7. Zavisnost konstante brzine fotolitičke degradacije HA od pH vrednosti.
 Figure 7. The dependance of HA photolytic degradation rate constants on pH value.

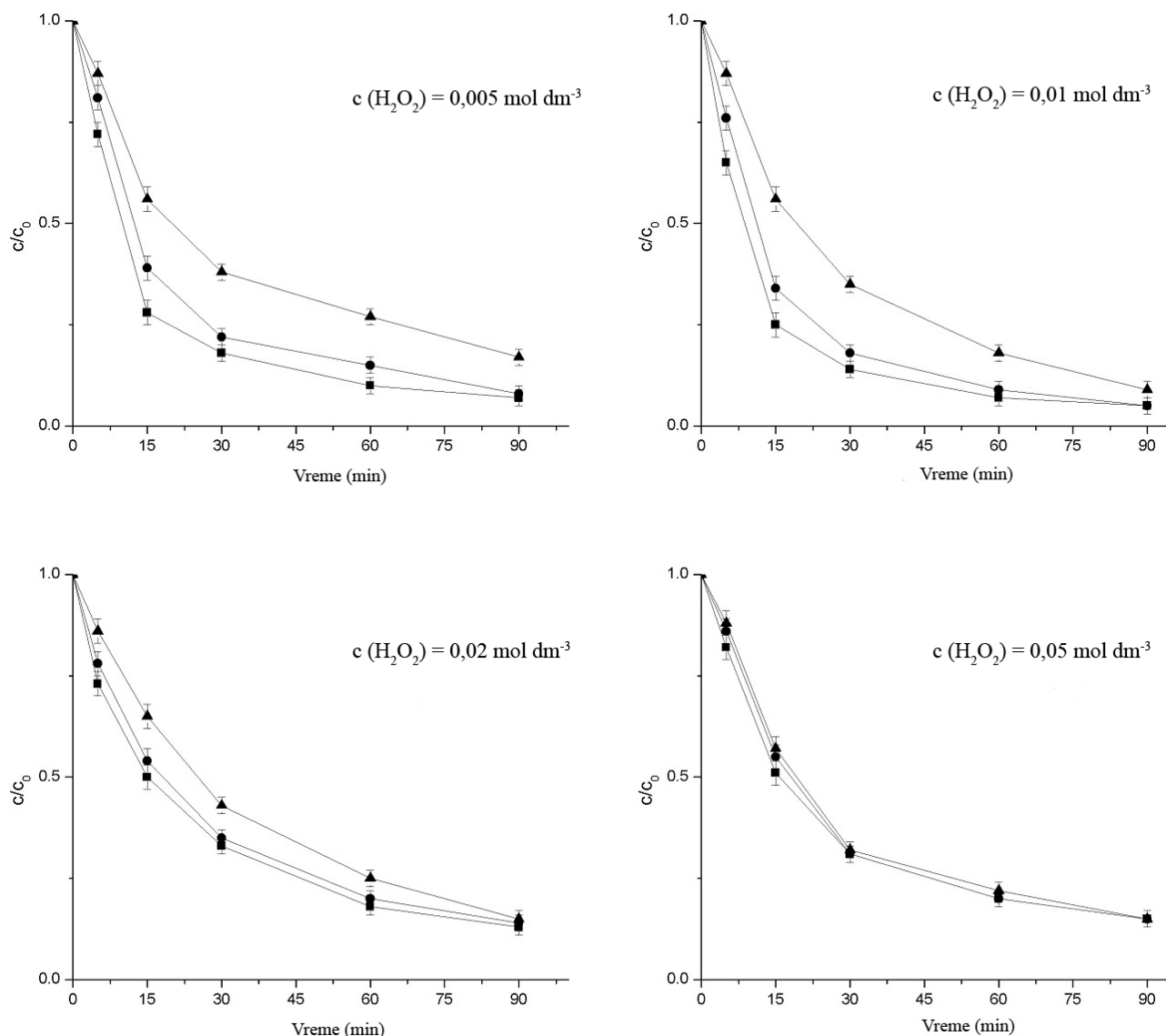
Grafici na slici 8, ukazuju na mogućnost postojanja razlike u prirodi uticaja koncentracije H₂O₂ pri različitim koncentracijama HA. Krive smanjenja koncen-

tracije HA pod uticajem UV/H₂O₂, pri koncentracijama H₂O₂ od 0,005 i 0,01 mol dm⁻³ međusobno se značajno razlikuju za različite inicijalne koncentracije HA. Međutim, pri koncentracijama H₂O₂ od 0,02 i 0,05 mol dm⁻³, razlike u obliku krivih i vrednostima rezidualnih koncentracija HA u vremenu su zanemarljive. Razlog za to može biti da se na efekat hvatača H₂O₂ (reakcija (6)) nadovezuje efekat hvatača HA što naročito dolazi do izražaja pri nižim koncentracijama H₂O₂ [24].

Vrednosti konstanti brzina fotolitičke degradacije HA UV/H₂O₂ procesom za različite koncentracije H₂O₂ date su na slici 9. Sa povećanjem inicijalne koncentracije HA dolazi do opadanja konstante brzine fotolize. Razlike u konstantama brzine procesa se smanjuju sa povećanjem inicijalne koncentracije HA i pri inicijalnoj koncentraciji HA od 10 mg dm⁻³ razlike između konstanti brzina pri različitim koncentracijama H₂O₂ su zanemarljive. Pri koncentraciji HA od 1 i 5 mg dm⁻³ brzina fotolize je najveća pri koncentraciji H₂O₂ od 0,01 mol dm⁻³, dok se pri inicijalnoj koncentraciji HA od 10 mg dm⁻³ konstante brzina fotolize za različite inicijalne koncentracije peroksida gotovo izjednačavaju.

Rezultati uticaja koncentracije HCO₃⁻/CO₃²⁻ na fotolitičku degradaciju HA prikazani su na slici 10. Krive na slici 10 pokazuju da dolazi do značajnog smanjenja degradacione efikasnosti UV/H₂O₂ procesa već i pri najnižoj koncentraciji karbonata (1 mmol dm⁻³).

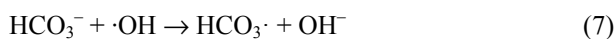
Inhibirajuće delovanje karbonata se može protumačiti time što HCO₃⁻/CO₃²⁻ deluju kao hvatači OH radikala, i na taj način štite huminsku kiselinu od oksidacije



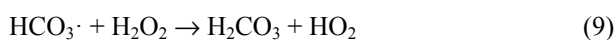
Slika 8. Zavisnost normalizovane vrednosti rezidualne koncentracije HA od vremena pri različitim različitim inicijalnim koncentracijama H_2O_2 i HA ($c_0(HA) = 1$ (■), 5 (●), 10 (▲) mg dm^{-3} ; $t = 25$ °C, $I = 1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, pH 7).

Figure 8. The HA concentration normalised value dependance on time, with different H_2O_2 and the HA initial concentrations ($c_0(HA) = 1$ (■), 5 (●), 10 (▲) mg dm^{-3} ; $t = 25$ °C, $I = 1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, pH 7).

OH radikalom [19]. Proces inhibicije karbonatnim jonima se odvija prema sledećim reakcijama:



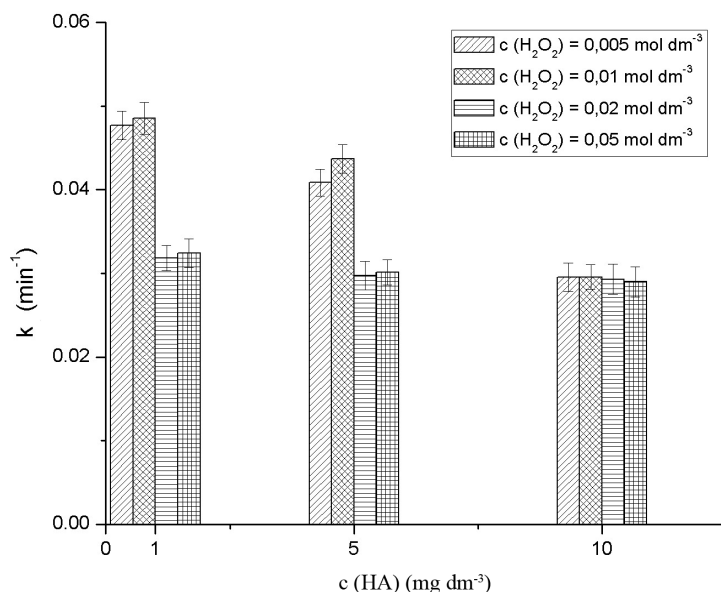
Pored toga što prisustvo karbonata direktno inhibira OH radikale efektom hvatača, ovi joni utiču i na smanjenje koncentracije OH radikala koji nastaju fotolizom H_2O_2 u skladu sa reakcijama:



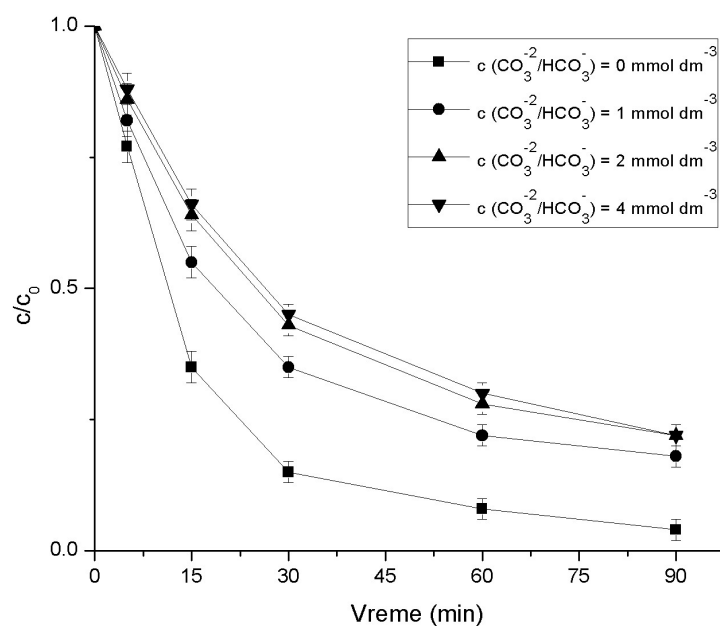
Prisustvo karbonata izaziva razgradnju H_2O_2 reakcijom peroksida sa karbonatnim radikalima prethodno

nastalim u reakcijama sa OH. Radikali $\text{HCO}_3\cdot$ i $\text{CO}_3^{2-\cdot}$ imaju sličnu reaktivnost prema H_2O_2 , sa konstantom brzine $4,3 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [23]. Na ovaj način HCO_3^- i CO_3^{2-} pokazuju dvostruki inhibirajući efekat prema prekursorima aktiviranog oksidacionog procesa. Sa druge strane prisustvo karbonata indirektno pokazuje negativan efekat na fotolizu HA povećavajući pH vrednost rastvora (slike 6 i 7). Zavisnost konstante brzine fotolize HA od koncentracije $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ prikazana je na slici 11. Pri najnižoj ispitivanoj koncentraciji $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ konstanta brzine se gotovo dvostruko smanjila u odnosu na konstantu brzine procesa bez prisustva ovih jona.

Mnoge prirodne vode sadrže nitrata koji apsorbuju UV zračenje u delu spektra gde i H_2O_2 , što može imati efekta na efikasnost UV/ H_2O_2 procesa, direktno smanju-



Slika 9. Konstante brzine fotolitičke degradacije HA UV/H₂O₂ procesom u funkciji inicijalne koncentracije HA i koncentracije H₂O₂.
Figure 9. The rate constants for HA degradation by UV/H₂O₂ process as a function of initial HA concentration and the concentration of H₂O₂.



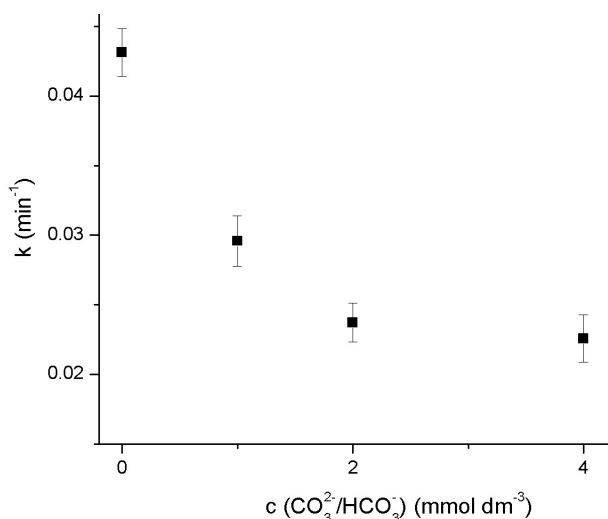
Slika 10. Zavisnost normalizovane vrednosti rezidualne koncentracije HA od vremena pri različitim koncentracijama HCO₃⁻/CO₃²⁻ (c₀(HA) = 5 mg dm⁻³, c(H₂O₂) = 0,01 mol dm⁻³, pH 9, t = 25 °C, I = 1950 μW cm⁻²).
Figure 10. The HA concentration normalised value dependance on time, with the different HCO₃⁻/CO₃²⁻ concentrations (c₀(HA) = 5 mg dm⁻³, c(H₂O₂) = 0,01 mol dm⁻³, pH 9, t = 25 °C, I = 1950 μW cm⁻²).

jući količinu UV zračenja raspoloživog za razgradnju H₂O₂. Zbog toga ispitivan je efekat nitrata na efikasnost procesa, ali dobijeni rezultati nisu pokazali značajan uticaj NO₃⁻, do koncentracije od 5 mmol dm⁻³.

Rezultati dobijeni u ovom radu ukazuju na veliki značaj optimizacije parametara UV/H₂O₂ procesa radi postizanja maksimalne efikasnosti razgradnje HA. Povećanje intenziteta UV zračenja, kao što se i može očekivati, značajno povećava efikasnost razgradnje HA pri

čemu je dobijena zavisnost u skladu sa eksperimentalnim i teorijskim modelima koji su opisani u literaturi [24]. Uticaj pH vrednosti, odnosno smanjenje efikasnosti degradacije HA sa povećanjem pH vrednosti, u saglasnosti je sa kinetičkim modelima koji su predloženi za optimizaciju procesa razgradnje različitih organskih kontaminanata u prirodnim vodama pomoću UV/H₂O₂ procesa [24]. Inicijalna koncentracija H₂O₂ kao i prisustvo, odnosno koncentracija, karbonata u rastvoru takođe

značajno utiču na proces degradacije HA pomoću UV/H₂O₂ procesa, a rezultati dobijeni u ovom radu ispitivanjem u reaktoru otvorenog tipa u saglasnosti su sa literaturnim podacima za druge tipove reaktora [16,17] što ukazuje na to da mehanizam razgradnje HA pomoću UV/H₂O₂ procesa ne zavisi od tipa reaktora. U literaturi se navodi da različite apsorbujuće hemijske vrste koje se mogu naći u prirodnim vodama, a među njima i nitratni jon, mogu da ispolje značajan uticaj na efikasnost razgradnje HA pomoću UV/H₂O₂ procesa [24]. Međutim, naša ispitivanja su pokazala da do koncentracije od 5 mmol dm⁻³ prisustvo nitratnog jona ne utiče značajno na efikasnost procesa.



Slika 11. Zavisnost konstante brzine fotolitičke degradacije HA od HCO₃⁻/CO₃²⁻ koncentracije.

Figure 11. The dependence of HA photolytic degradation rate constants on the HCO₃⁻/CO₃²⁻ concentration.

ZAKLJUČAK

Ispitivanja degradacije HA pod dejstvom UV zračenja u prisustvu H₂O₂ pokazala su da to može biti potencijalno interesantan postupak tretmana prirodnih voda za humanu upotrebu. Samo UV zračenje talasne dužine 254 nm ne dovodi do degradacije HA u značajnoj meri. Dodatak male količine H₂O₂ značajno pojačava degradaciju HA u vodenom rastvoru. Sa povećanjem intenziteta UV zračenja raste i efikasnost procesa. Povećanje koncentracije H₂O₂ poboljšava efikasnost procesa, međutim samo do određene koncentracije i proces je najefikasniji pri koncentraciji H₂O₂ od 0,01 mol dm⁻³. Povećanje pH vrednosti rastvora smanjuje efikasnost UV/H₂O₂ procesa. Prisustvo HCO₃⁻/CO₃²⁻ pokazuje izraženi negativni efekat na degradaciju HA UV/H₂O₂ procesom i pri minimalnim koncentracijama anjona. Iz gore navedenih razloga proces će biti efikasniji prilikom tretmana slabo kiselih i mekih voda. Efikasan tretman alkalnih i tvrdih voda zahteva veću inicijalnu koncentraciju H₂O₂ i primenu intenzivnijeg UV zračenja. Prisustvo

nitratnog jona nije pokazalo nikakav efekat na fotolitičku degradaciju HA pomoću UV/H₂O₂ procesa.

LITERATURA

- [1] F.J. Stevenson, Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [2] R. Ikan, T. Dorsey, I.R. Kaplan, Characterization of natural and synthetic humic substances (melanoidins) by stable carbon and nitrogen isotope measurements and elemental compositions, *Anal. Chim. Acta.* **232** (1990) 11–18.
- [3] N. Hertkorn, H. Claus, P.H. Schmitt-Kopplin, E.M. Perdue, Z. Filip, Utilization and transformation of aquatic humic substances by autochthonous microorganisms, *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002) 4334–4345.
- [4] C.P. Weisel, H. Kim, P. Haltmeier, J.B. Klotz, Exposure estimates to disinfection byproducts of chlorinated drinking water, *Environ. Health Persp.* **107** (1999) 103–110.
- [5] B. Tokmark, G. Capar, F.B. Dilek, U. Yetism, Trihalomethanes and associated potential cancer risks in the water supply in Ankara, Turkey, *Environ. Res.* **96** (2004) 345–352.
- [6] C.G. Graves, G.M. Matanoski, R.G. Tardiff, Weight of evidence for an association between adverse reproductive and developmental effects and exposures to disinfection by-products: a critical review, *Regul. Toxicol. Pharm.* **34** (2002) 103–124.
- [7] S.D. Richardson, M.J. Plewa, E.D. Wagner, R. Schoeny, D.M. DeMarini, Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research, *Mutat. Res-Rev. Mutat.* **636** (2007) 178–242.
- [8] C.M. Villanueva, K.P. Cantor, J.O. Grimalt, N. Malats, D. Silverman, A. Tardon, R. Garcia-Closas, C. Serra, A. Carrato, G. Castano-Vinyals, R. Marcos, N. Rothman, F.X. Real, M. Dosemeci, M. Kogevinas, Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering, and swimming in pools, *Am. J. Epidemiol.* **165** (2007) 148–156.
- [9] S.E. Hrudey, Chlorination disinfection by-products, public health risk tradeoffs and me, *Water Res.* **43** (2009) 2057–2092.
- [10] N. Hamidin, Q.J. Yu, D.W. Connell, Human health risk assessment of chlorinated disinfection by-products in drinking water using a probabilistic approach, *Water Res.* **42** (2008) 3263–3274.
- [11] S. Lunak, P. Sedlak, Photoinitiated reactions of hydrogen-peroxide in the liquid phase, *J. Photochem. Photobiol. A* **68** (1992) 1–33.
- [12] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* **93** (1993) 67–69.
- [13] E.J. Rosenfeldt, K.G. Linden, Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 5476–5483.
- [14] R. Alnaizy, A. Akgerman, Advanced oxidation of phenolic compounds, *Adv. Environ. Res.* **4** (2000) 233–244.

- [15] H. Shemer, K.G. Linden, Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment, *J. Hazard. Mater.* **136** (2006) 553–559.
- [16] G.S. Wang, S.T. Hsieh, C.S. Hong, Destruction of humic acid in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide, *Water Res.* **34** (2000) 3882–3887.
- [17] G.S. Wang, C.H. Liao, H.W. Chen, H.C. Yang, Characteristics of natural organic matter degradation in water by UV/H₂O₂ treatment, *Environ. Technol.* **27** (2006) 277–287.
- [18] E.J. Rosenfeldt, K.G. Linden The ROH, UV concept to characterize the model UV/H₂O₂ process in natural waters, *Environ. Sci. Technol.* **41** (2007) 2548–2553.
- [19] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O⁻) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17** (1988) 513–886.
- [20] A. Veselinović, A. Bojić, D. Bojić, T. Anđelković, Uticaj humnskih kiselina na fotolizu vodonik-peroksida UV zračenjem, *Kvalitet Voda* **77** (2009) 66–69.
- [21] C.H. Liao, M.D. Gurol, Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995) 3007–3014.
- [22] S.N. Chen, M.Z. Hofman, Effect of pH on the reactivity of the carbonate radical in aqueous solutions. *Radiat. Res.* **62** (1975) 18–27.
- [23] C.H. Liao, S.F. Kang, F.A. Wu, Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process, *Chemosphere* **44** (2001) 1193–1200.
- [24] W. Song, V. Ravindran, M. Pirbazari, Process optimization using a kinetic model for the ultraviolet radiation-hydrogen peroxide decomposition of natural and synthetic organic compounds in groundwater. *Chem. Eng. Sci.* **63** (2008) 3249–3270.

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE PARAMETAR INFLUENCES OF UV/H₂O₂ PROCESS ON HUMIC ACID DEGRADATION

Aleksandar M. Veselinović¹, Aleksandar Lj. Bojić², Milovan M. Purenović², Goran M. Nikolić¹, Tatjana D. Andjelković², Stefan D. Dačić³, Danijela V. Bojić²

¹Department of Pharmacy, Faculty of Medicine, University of Niš, Niš, Serbia

²Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Mathematics, University of Niš, Niš, Serbia

³Department of Dentistry, Faculty of Medicine, University of Niš, Niš, Serbia

(Scientific paper)

Degradation of the humic acids (HA) in aqueous solution by UV radiation in the presence of H₂O₂ (UV/H₂O₂ process) was investigated. Low-pressure mercury vapor lamps with the emission maximum at 253.7 nm were used as a UV light source. Process efficiency was monitored by the UV/Vis spectrophotometric analysis of the HA residual concentration. Without H₂O₂ presence, UV radiation had negligible effect on the HA in aqueous solutions. The addition of H₂O₂ greatly improved the efficiency of the HA degradation by UV light and the optimum H₂O₂ concentration was 0.01 mol dm⁻³. The UV light intensity, pH value, presence and concentration of the carbonate and nitrate anions were investigated. With the increase of UV light intensity the process efficiency improved. The increase of pH had negative effect on the process efficiency. The presence of carbonate and bicarbonate ions inhibited the HA degradation. The presence of nitrate ions up to the concentration of 5 mmol dm⁻³ had no significant effect on the process efficiency.

Ključne reči: Huminske kiseline • Fotodegradacija • UV svetlost • H₂O₂
Key words: Humic acids • Photodegradation • UV Light • H₂O₂