



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

TRAMADOOLI LAGUNDAMINE SÜVAOKSÜDATSIOONIPROTSESSIDEGA

DEGRADATION OF TRAMADOL BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Kätlin Eeron

Üliõpilaskood 192462KAKM

Juhendaja: Niina Dulova, vanemteadur

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

05. august 2021

Autor: /allkirjastatud digitaalselt/
/ allkiri /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

05. august 2021

Juhendaja: /allkirjastatud digitaalselt/
/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

".....".....2021

Kaitsmiskomisjoni esimees
/ nimi ja allkiri /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Kätlin Eeron

Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Tramadooli lagundamine süvaoksüdatsiooniprotsessidega,

mille juhendaja on Niina Dulova,

reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

05.08.2021

¹ Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingu tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Kätlin Eeron, 192462KAKM

Õppekava, peeriala: KAKM02/18 Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia

Juhendaja(d): vanemteadur, Niina Dulova, 620 2854

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Tramadooli lagundamine süvaoksüdatsiooniprotsessidega

(inglise keeles) Degradation of tramadol by advanced oxidation processes

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Anda ülevaade tramadooli (TMD) omadustest ja selle mõju vesikeskkonnale ning süvaoksüdatsiooniprotsessidest ja nende rakendamisest vee töötlemisel
2. Võrrelda UV fotolüüsi, koroona-impulss elektrilahenduse (KIEL), UV/peroksüdisulfaat (PDS) ja KIEL/PDS protsesside efektiivsust TMD lagundamisel
3. Hinnata erinevate parameetrite mõjusid TMD lagundamisele uuritud süsteemides

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Tutvuda uuringualase kirjandusega: TMD vesikeskkonnas, süvaoksüdatsiooniprotsessid ja nende rakendamine, jne	07.2020
2.	Teostada TMD keemilise oksüdatsiooni katsed	09.2020
3.	Lõputöö kirjalik vormistamine: kirjanduse ülevaade, eksperimentaalne osa, tulemuste analüüs jne	08.2021

Töö keel: Eesti

Lõputöö esitamise tähtaeg:

5. august 2021

Üliõpilane: Kätlin Eeron
/allkiri/

11. mai 2020

Juhendaja: Niina Dulova
/allkiri/

11. mai 2020

Programmijuht: Marina Trapido
/allkiri/

12. mai 2020

SISUKORD

Lühendite ja tähiste loetelu	7
SISSEJUHATUS	8
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE	10
1.1. Tramadool	10
1.2. Süvaoksüdatsiooniprotsessid	14
1.2.1. UV-põhised protsessid	15
1.2.1.1. UV fotolüüs	16
1.2.1.2. UV/O ₃ süsteem	16
1.2.1.3. UV/H ₂ O ₂ süsteem	17
1.2.1.4. UV/O ₃ /H ₂ O ₂ süsteem	18
1.2.1.5. UV/ultraheli süsteem	18
1.2.1.6. UV/Cl ₂ süsteem	19
1.2.1.7. UV/TiO ₂ süsteem	20
1.2.1.8. UV/O ₃ /TiO ₂ süsteem	21
1.2.1.9. UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ süsteem	21
1.2.2. Koroon impulss-elektrilahendus	22
1.2.3. Aktiveeritud peroksüdisulfaadi-põhised protsessid	23
1.3. Töö eesmärgid	25
2. EKSPERIMENTAALNE OSA	26
2.1. Kemikaalid ja materjalid	26
2.2. Töölahuse valmistamine	26
2.3. Katse seadmed	26
2.4. Katse läbiviimine	28
2.5. Analüütilised meetodid	29
3. TULEMUSED	31
3.1. UV fotolüüs	31
3.2. UV/PDS protsess	32
3.3. KIEL protsess	35
3.4. KIEL/PDS protsess	37
KOKKUVÕTE	40
ABSTRACT	41
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	42

EESSÕNA

Soovin tänada oma juhendajad vanemteadur Niina Dulovat kannatlikkuse, juhendamise ning abi eest, lõputöö esimesest päevast viimase hetkeni. Samuti soovin tänada doktoranti Balpreet Kaur ja dr. Vladimir Derevshchikov katsete läbiviimise juhendamisel ning doktoranti Liina Onga, kes aitas algtõdedega.

Lühendite ja tähiste loetelu

HPLC - kõrgsurvevedelikkromatograafia

KIEL - koroon impulss-elektrilahendus

PDA - diodriididetektor

PDS - peroksüdisulfaat

PMS - peroksümonosulfaadi

SCE - küllastunud kalomelelektrood

SOP – süvaoksüdatsiooniprotsess

TMD - tramadool

UV – ultraviolettkiirgus

SISSEJUHATUS

Suurenenud farmaatsiatoodete kasutus nii inimeste, kui ka loomade seas on suurendanud ka mikrosaasteainete koguseid vees. Kuigi ravimid lahustuvad organismis, liigub osa ravimist kehast välja uriini ja väljaheidete kaudu ning sattudes seeläbi keskkonda. Umbes 70% reovees sisalduvatest farmaatsiatoodetest pärineb kodumajapidamistest, 20% pärineb loomakasvatusest, 5% haiglate heitveest ja ülejäänud 5% voolab mittepertikulaarsetest allikatest [1]. Keskkonda võivad farmaatsiatooted liikuda läbi otsese kokkupuute pinnasega või läbi reoveepuhastus jaamade ebasobiliku eemaldusprotsesside valiku tõttu. Farmaatsiatoodete eriti ravimite täielik eemaldamine keskkonnast on oluline, kuna ravimid mis sobivad inimestele, ei sobi loomadele ega taimedele, näiteks psühholoogiliste haiguste ravimiseks kasutatavad ained võivad põhjustada vaimseid häireid loomades ja vesielukates, muutes nende käitumist ja sigimis harjumusi.

Mikrosaasteainete jaoks on leitud, et süvaoksüdatsiooniprotsessid on tõhusad meetodid ainete lagundamiseks väiksemateks ja vähem mürgisteks ühenditeks ning nende eemaldamiseks veest. Süvaoksüdatsiooniprotsessides üks peamine meetod on protsessid, mille üheks komponendiks on UV-kiirgus. UV-kiirgus on hea meetod vee puhastamiseks, kuna see lagundab mikrosaasteaineid väiksemateks osakesteks. UV-kiirguse efektiivsus sõltub vee läbipaistvuses, kui suuremad osakesed blokeerivad valgust, ei jõua kiirgus vee pinnast kaugemale UV-kiirguse efektiivsust saab tõsta kasutades koos UV-ga teisi keemilisi ühendeid. UV-kiirgus ja teiste ühendite segu, näiteks osoon või vesinikperoksiid, loob vees hürdoksüülradikaale, mis lagundavad mikrosaasteained väiksemateks osadeks ning muundab need mitteohtlikuks aineteks.

Mikrosaasteainete jaoks on sobilik meetod ka aktiveeritud peroksüdisulfaat (PDS). Sulfaadiradikaali on märkimisväärne eelis ja potentsiaal mikrosaasteainete lagundamisel selle kõrge oksüdeerumispotentsiaali tõttu, mis on võrreldav hürdoksüülradikaalide oksüdeerumispotentsiaaliga ning see on saasteainete suhtes mitteselektiivne. Uudne meetod eemaldamiseks on ka kooroona impulss-elektrilahendus (KIEL). Laia temperatuuri ja rõhu vahemikus töötamine KIEL-ga tekitab elektrone, vabu radikaale, ergastatud molekule ja UV-kiirgust. Sidemete otsene lõhustamine või interaktsioon radikaalide kaudu võib lagundada mitmesuguseid ohtlikke orgaanilisi saasteaineid.

Käesoleva uurimustöö eesmärkideks on anda ülevaade tramadooli (TMD) omadustest ja selle mõju vesikeskkonnale. Samuti antakse ülevaade süvaoksüdatsiooniprotsessidest ning nende rakendamisest vee töötlemisel. Võrreldakse

UV fotolüüsi, KIEL, UV/PDS ja KIEL/PDS protsesside efektiivsust TMD lagundamisel, ning kuidas erinevad parameetrid mõjutavad tramadooli lagundamist uuritavates süsteemides.

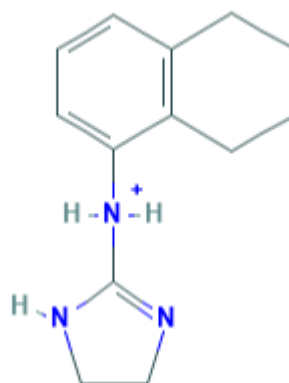
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1. Tramadool

Tramadool (TMD, (±)-cis-2-[(dimetüülamino) metüül]-1-(3-metoksüfenüül) tsükloheksanool) töötati algselt välja Saksamaa firma Grünenthal GmbH poolt 1960. aastatel kui kergesti sünteesitav alternatiiv morfiinile [2, 3]. Tramadooli füüsikalise-keemilised omadused on näha tabelis 1 ning struktuuri joonisel 1. TMD on tsentraalse toimega valuvaigistav aine, millel on opioidagonisti (looduslikult või sünteetiliselt esinev aine, morfiinilaadse toimega) omadused ja mis aktiveerib seljaajus valu pärssimise. Lühiajalisel kasutamisel on TMD hästi talutav, peamisteks kõrvaltoimeteks on peeringlus, iiveldus, sedatsioon, suukuivus ja higistamine. Tramadooli kasutatakse raskekujuliste patsientide raviks. Näiteks kasutatakse seda vähi haigete patsientide valu leevendamiseks, kuna Maailma Terviseorganisatsioon leidis, et TMD oli kõige tõhusam võrreldes teiste valuvaigistitega. Samuti on see eelisravim sünnitavate naiste valu leevendamiseks, sest TMD ei põhjusta hingamisdepressiooni vastsündinutel [4].

Tabel 1. Tramadooli füüsikalise-keemilised omadused [5]

Molekulaarvalem	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂
Molekulaarmass	263,37 g/mol
Aurutihedus (25 °C)	4,57 · 10 ⁻⁷ mm Hg
Lahustuvus vees	1151 mg/l
Happe dissotsiatsioonikonstant	9.41
Henry konstant	1,54 · 10 ⁻¹¹ atm·m ³ /mol
Keemispunkt	406,6 °C
Sulamispunkt	178-181 °C



Joonis 1. Tramadooli struktuur [5]

Tramadooli laialdase kasutamise tõttu sattub seda keskkonda suurtes kogustes. Hetkel on tramadooli eemaldamine reoveepuhastuse käigus mittetäielik, mõningates riikides võib TDM kontsentratsioon olla kuni 1116 ng/l [6]. Enamik ravimid on hüdrofoobsed, kuna soovitud toime saavutamiseks peavad nad ajus ületama vere-aju barjääri. Hüdrofoobsus tõttu, sattudes veekeskkonda, jõuavad nad kergesti veeorganismidesse [7]. Akumuleerumise suurus võib troofiliste tasemete lõikes erineda, nt madalama troofilise taseme organismid akumuleerivad farmatseutilisi aineid suuremal määral. Tramadool on üks ravimitest, millel katsete käigus leiti, et see akumuleerub vees tuvastataval kogusel 400 ng/l [8].

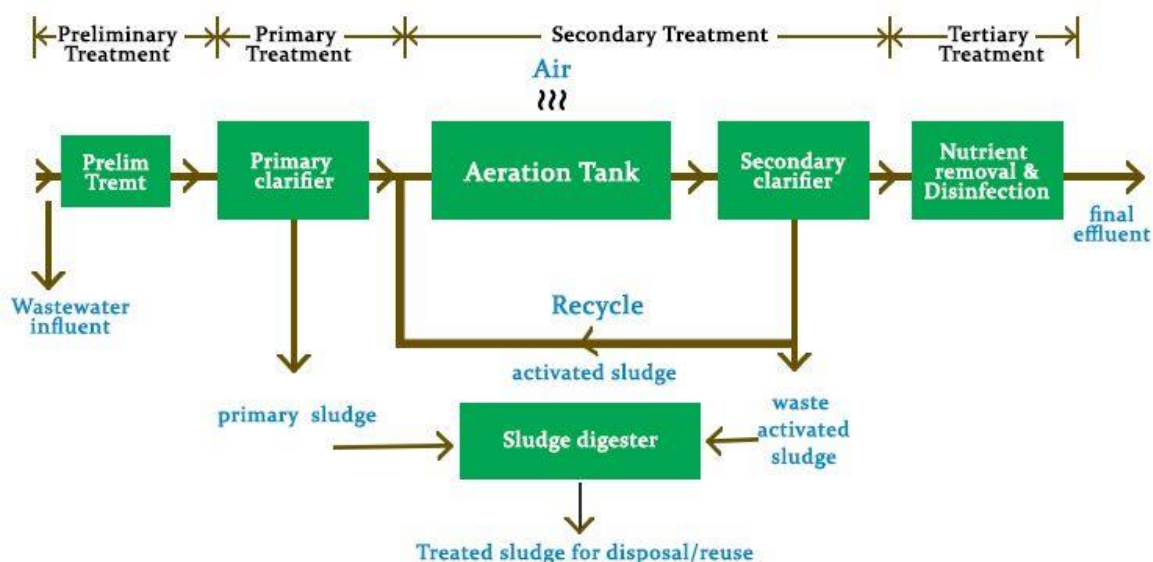
Tramadool on sünteetiline ravim, aga vahepeal tekkis ka arvamus, et TMD võib eksisteerida keskkonnas naturaalses kujus [2]. Avastati, et tramadooli leidub ühe *Sarcocephalus latifoliuse* puu juurtes. Hiljem tuvastati, et Põhja-Kamerunis on tramadooli laialdane kasutamine inimestel ja veistel viinud selle esinemiseni mitte ainult *S. latifoliuses*, vaid ka mitmete teiste taimeliikide juurtes, samuti sporaadilise esinemiseni piirkonna pinnases ning pinna- ja põhjavees. Selle tulemusena on tramadooli loodusliku ja sünteetilise päritolu probleem keskkonnas pälvitud märkimisväärset tähelepanu [3].

Vesikeskkonnas olevad ravimid, mis akumuleeruvad kalakudedesse ja põhjaloomade koosluses, suurendavad muutusi loomade käitumises ja koosluses. Veeloomadel esineb sageli muutusi, mis mõjutavad toitumist, sotsiaalset suhtlust, paljunemist ja rännet. Need mõjud ei ole surmavad, kuid võivad häirida saaklooma/kiskja suhteid ning muutunud kaitse- ja reproduktiivkäitumist kaudselt mõjutada kogu populatsiooni ja seega ka ökosüsteemi toimimist. Mõned ravimid on nende mittesurmava mõju tõttu endiselt keskkonnasõbralikud, hoolimata nende teadaolevast mõjust veeorganismide käitumisele [9].

Tramadooli toksilisus võib inimeselt erineda. See sõltub paljudest teguritest, sealhulgas sellest, kuidas inimese keha ravile reageerib, kui palju võeti ja kas seda võeti koos teiste ainetega või mitte. Tramadooli mürgistuse peamised sümptomid ja tunnused on sarnased teiste opioidanalgeetikumide omadega. Nende hulka kuuluvad eufooria, iiveldus ja oksendamine, mioos, tahhükardia, südame-veresoonkonna kokku kukkumine, krambid, millele võib järgneda äärmine unisus, mis võib areneda koomaks koos hingamisdepressiooni, külma rämpase naha, südameseiskuse ja surmaga [10]. Mioosi, kesknärvisüsteemi depressiooni ja hingamisdepressiooni täielikku klassikalist triaadi ei esine alati, mis muudab toksilisuse diagnoosimise keerulisemaks [11].

Tüüpilises Euroopa reoveepuhastusjaamas kasutatakse tavapäraselt töötlemist, mis hõlmab sõelumist, eelsettimist, aktiivmuda töötlemist, fosfaatide keemilist eemaldamist

ja lõplikku settimist (joonis 2). Sel viisil on ainsad eemaldamisprotsessid mehaaniline ja bioloogiline lagunemine. Mõned ravimid, nagu ibuprofeen ja bezafibraat, eemaldatakse reovee bioloogilise puhastamise abil tõhusalt (eemaldamise määr >95%) [12, 13]. Kuid mitmed farmaatsiatooted lagunevad tavapärase reoveepuhastusega halvasti [13, 14], põhjustades nende pidevat heidet keskkonda ja esinemist erinevates veematriksites kontsentratsioonides vahemikus nanogramm kuni mikrogrammid liitri kohta [13].



Joonis 2. Tüüpiline reovee puhastusskeem [15]

Tramadooli on varasemalt eemaldatud vesikeskkonnast, kasutades liikuvate kihtidega biokilereaktorit, foto-elektro-Fentoni protsessi, ultraviolet (UV) fotolüüsi ning UV-ga aktiveeritud peroksüühendite protsessi. Liikuvate kihtidega biokilereaktorid on näidanud suurt potentsiaali orgaaniliste mikrosaaasteainete eemaldamiseks reoveest. Paljud uuringud viitavad sellele, et mikrosaaasteinete kontsentratsiooni võib pigem lagundada koos metabolismiga, mitte katabolismiga. Mikrosaaasteainete samaaegset metabolismi reguleerib substraatide (süsinik, lämmastik ja muude toitainete) kättesaadavus biokilereaktorites. [16]

Tramadooli eemaldamisel on UV protsessidest kasutatud varasemalt UV fotolüüsi või peroksüühendite UV aktiveerimist. Mikrosaaasteaineid lagundavad vaba radikaalid mis, tekivad kasutades kas peroksüdisulfaadi (PDS) või peroksümonosulfaadi (PMS) ning aktiveerides seda ultravioletvalgusega. UV-ga aktiveerimist peetakse keskkonnasõbralikuks ja tõhusaks viisiks peroksümonosulfaadi aktiveerimiseks, kuna radikaale genereeritakse kahe erineva mehhanismi kaudu. Esimene neist on sõltumatu kasutatud aktiveerimismeetodist ja seisneb hapniku sideme lõhustamises PMS-is, andes

tulemuseks sulfaadiradikaali ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) ja hüdroksüülradikaali (HO^{\bullet}) (reaktsioon 1). Teine mehhanism toimub siis, kui kiirgus ergutab veemolekuli tootma vesinikuradikaali, mis aktiveerib PMS-i elektronide juhtimisega (reaktsioonid 2, 3). [17]



Elektro-Fentoni protsess on tõhus ja suhteliselt odav meetod mikrosaasteainete eemaldamiseks. Elektro-Fentoni protsessis genereeritakse vesinikperoksiid katoodil elektrotehniliselt, kasutades tavaliselt gaasi difusioonelektroodi, hapniku elektrodreduktsiooni kaudu (reaktsioon 4). Seejärel võib tekkiv H_2O_2 reageerida süsteemidele lisatud raudsooladega, mis annavad HO^{\bullet} tüüpilise Fentoni reaktsiooni abil (reaktsioon 5). Elektro-Fentoni protsessi saab stimuleerida UV kiirituse kasutuselevõttuga, luues foto-elektro-Fentoni protsessi, mis suurendab Fe^{2+} regenereerimiskiirust ja soodustab ekstra HO^{\bullet} moodustumist $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ fotolüüsi tõttu. [18]



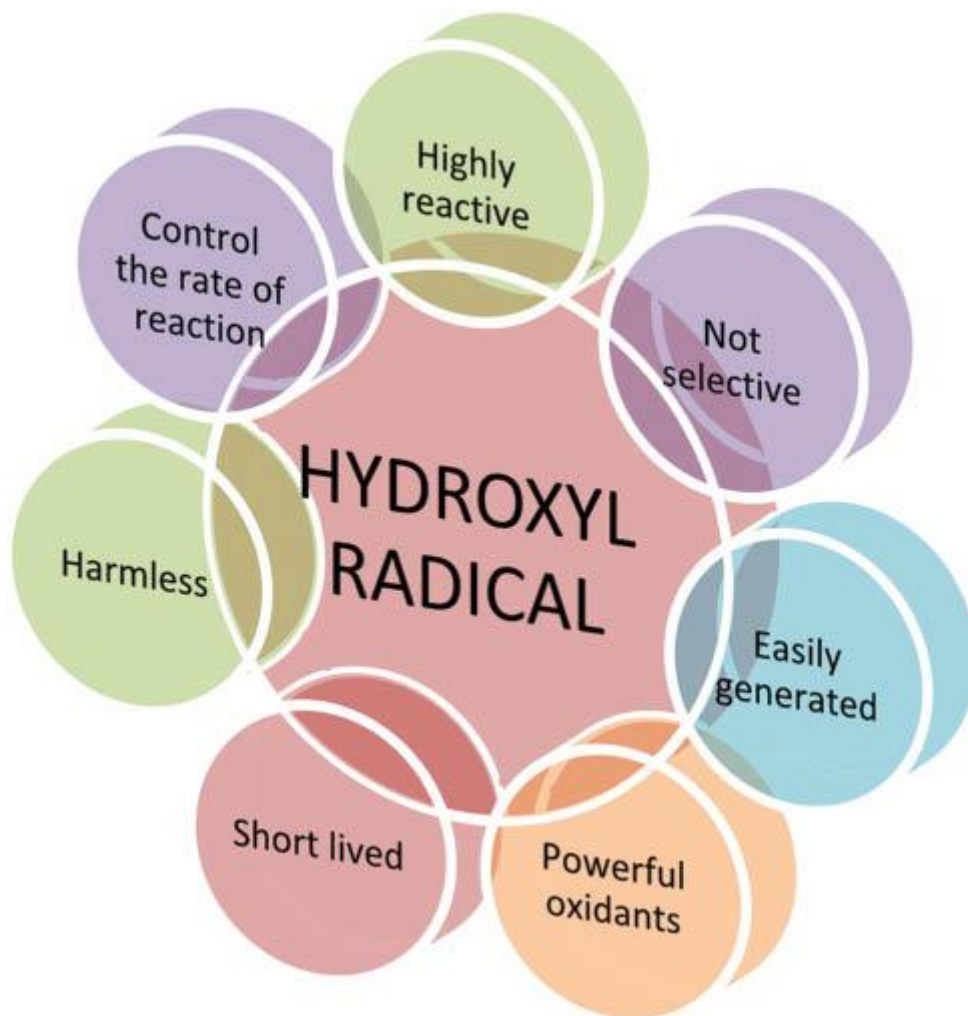
1.2. Süvaoksüdatsiooniprotsessid

Süvaoksüdatsiooniprotsessid (SOP) on laialdaselt kasutatud vee ja reovee puhastamisel. Süvaoksüdatsiooniprotsesse täiustatakse pidevalt eesmärgiga toota veetöötuse kasvava vajaduse korral energiatõhusamat ja keskkonnasõbralikumat tehnoloogiat [19]. Need protsessid jagunevad kahte peamisse gruppi: homogeened ja heterogeensed. Heterogeenne fotokatalüüs põhineb pooljuhtide, näiteks TiO_2 , CuO , ZnO ja Fe_2O_3 , kasutamisel kõrge reaktsioonivõimega radikaaliliikide saamiseks, mis suudavad käivitada oksüdeerimisreaktsioone [20]. Homogeenne fotokatalüüs koosneb lahustuvate molekulaarsete katalüsaatorite koosseisust, mis sisaldab valgust neelavat süsteemi (fotosensibilisaatorit), oksüdeerimise katalüütilisi kohti ja redutseerimisprotsesse ühes vormis (lahus) [21]. Tabelis 2 on välja toodud peamised süvaoksüdatsiooniprotsessid.

Tabel 2. Peamised süvaoksüdatsiooniprotsessid [22]

Homogeened süsteemid		Heterogeensed süsteemid	
Fotokeemilised protsessid	Keemilised protsessid	Fotokeemilised protsessid	Keemilised protsessid
UV fotolüüs	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	UV/ O_3/TiO_2	Elektro-Fentoni süsteem
UV/ O_3	Fentoni süsteem ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$	H_2O_2 /raudoksiid
UV/ H_2O_2	O_3 (aluseline pH)	UV/ H_2O_2 /raudoksiid	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$
UV/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$			
UV/ultraheli			
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$			
UV/ Cl_2			

Hüdroksüülradikaal on üks võimsamaid oksüdeerivaid aineid, mis suudab selektiivselt ja koheselt reageerida ümbritsevate kemikaalidega, sealhulgas orgaaniliste saasteainete ja inhibiitoritega (joonis 3) [23]. Hüdroksüülradikaalid eksisteerivad happe/aluse tasakaalus, happe dissotsiatsioonikonstant on $\text{pK}_a = 11,8$. [24] Hüdroksüülradikaali oksüdatsioonipotentsiaal on vahemikus 2,8 V (pH 0) kuni 1,95 V (pH 14), võrreldes SCE-ga (küllastunud kalomelelektrood, kõige sagedamini kasutatav võrdluselektrood) [25]. Kuna hüdroksüülradikaalidel on väga lühike eluiga, toodetakse neid ainult in-situ erinevate meetoditega, sealhulgas oksüdeerivate ainetega (nagu H_2O_2 ja O_3), kiiritamisega (näiteks ultraviolettkiirgusega või ultraheliga) ja katalüsaatoritega (näiteks Fe^{2+}) [26].



Joonis 3. Hüdroksüülradikaali omadused [27]

1.2.1. UV-põhised protsessid

Ultraviolettkiirgust kasutatakse süvaoksüdatsiooniprotsessides sageli, kuna kokkupuude UV-kiirgusega võib suurendada oksüdeerivaid aineid, nagu vesinikperoksiid (H_2O_2), kloor (Cl_2) ja osoon (O_3), vabade radikaalide moodustumist. Lisaks oksüdeeritakse orgaanilised saasteained lihtsamateks, vähem tulekindlateks orgaanilisteks ühenditeks või süsinikdioksiidiks, veeks ja mineraalhapesteks. Põhimõtteliselt tekitavad ultraviolettkiirgusel põhinevad radikaalsed süvaoksüdatsiooniprotsessid tugevaid oksüdeerivaid liike nagu hüdroksüülradikaal vesinikperoksiidi otsese fotolüüsi, foto-Fentoni reaktsioonide või heterogeense fotokatalüüsi teel. Otsese UV fotolüüsi korral on peamine eemaldamismehhanism lagunemisprotsess ultravioletvalgusest tuleneva kiirguse neelamise kaudu. Seetõttu mõjub see protsess tavaliselt saasteainetele, mis neelavad tugevalt UV-kiirgust. Teisest küljest tekitab UV fotolüüs H_2O_2 -ga hüdroksüülradikaali, mis suudab saasteained

oksüdatsiooniprotsesside abil eemaldada. Seega saab vees sisalduvaid saasteaineid lagundada nii UV-kiirguse kui ka tekkinud HO^{*} abil. [28]

1.2.1.1. UV fotolüüs

Võimaliku desinfitseerimismeetodina on kasutusele võetud UV-kiirgus ilma kahjulike kemikaalide ja minimaalsete desinfitseerimisproduktidega. UV fotolüüsi on soovitatud keemiliste lisandite asendajana reoveepuhastuses mitmesuguste keskkonna saasteainete vastu, eriti antibiootikumide saaste puhul. Uuringute käigus on leitud, et UV fotolüüsiga esile kutsutud β -laktaamide, fluorokinolonide ja tetratsükliinide lagunemine toimus kõrge lagunemistõhususe ja madala mineralisatsioonimääraga (alla 2%). [29]

Fotolüütilised meetodid vees lahustunud saasteainete lagundamiseks põhinevad energia andmisel keemilistele ühenditele kiirguse kujul, mida erinevad molekulid neelavad ergastatud olekute saavutamiseks ajaks, mis on vajalik erinevate keemiliste reaktsioonide läbimiseks. Molekulid neelavad kiirgusenergiat kvantiseeritud ühikute kujul, mida nimetatakse fotoniteks, mis annab energia, mis on vajalik spetsiifiliste elektronide ergastamiseks ja vabade radikaalide moodustamiseks, mis läbivad reaktsioonisaaduste saamiseks rea ahelreaktsioone. Neid vabu radikaale saab tekitada nõrkade sidemete homolüüsi teel või elektroonilise ülekande teel orgaanilise molekuli ergastatud olekust molekulaarseks hapnikuks, mille tulemuseks on superoksiidradikaal (O₂^{•-}) või muud keemilised reaktiivid nagu osoon või vesinikperoksiid, nii et tekiks hüdrosüülradikaalid. Ainult UV töötlemise kasutamisel on siiski mõned olulised piirangud. Näiteks võib fotosensibilisaatorina käitumiseks sobivate orgaaniliste molekulide esinemine põhjustada ka vesikeskkonna hägususe suurenemist, takistades seeläbi UV-kiirguse tungimist saastunud keskkonda. See takistab kaudse fotolüüsi panust, nii et protsess muutub vähem efektiivseks. [30]

1.2.1.2. UV/O₃ süsteem

Ainuüksi osoonimisega kaasnevad mitmed eelised tavapärase keemiliste oksüdeerijate ees, näiteks kloori, see ei tekita siiski piisavalt hüdrosüülradikaalide kontsentratsiooni orgaaniliste ühendite lagundamiseks kuni täieliku lagunemiseni. Viimane on tingitud osooni ja saasteaine otsese reaktsiooni kineetilise konstandi madalast väärtusest. Seega on osooni lagunemisel tekkivate hüdrosüülradikaalide kontsentratsioon ebapiisav, välja arvatud juhul, kui keskkonna pH tõuseb, mis tähendaks väliste keemiliste mõjurite kasutamist. Lühidalt öeldes on nende radikaalide suurem kontsentratsioon saasteainete vähendamiseks vajalik. [30]

UV/O₃ kombinatsioon tekitab kiiresti suuri hüdroksüülradikaalide kontsentratsioone, nii et see meetod on lagunemisprotsesside jaoks piisav. Seetõttu on osoonimine ultraviolettkiirguse korral muutunud üheks kõige enam kasutatavaks orgaaniliste ühendite lagundamiseks hapete, alkoholide ja madala molekulmassiga kloororgaaniliste ühendite (dihalometaanid, trihalometaanid, jne) lagundamiseks. UV ja O₃ kombineeritud kasutamise teine oluline eelis on asjaolu, et bromaadi teke on pärsitud. [30]

O₃-st hüdroksüülradikaalide tekkimise selgitamiseks on välja pakutud kaheastmeline protsess. Esimeses etapis toimub osooni molekuli fotoindutseeritud homolüüs (reaktsioon 6) ja teises etapis toimub hapniku aatomi veega reageerimise tagajärjel (reaktsioon 7) hüdroksüülradikaalide tootmine. [30]



Võttes arvesse õiget reaktsioonimehhanismi, suurendab O₃ muundamine vabaks hüdroksüülradikaaliks saasteaine käitlemise efektiivsust. Nende tegurite kombinatsioon muudab lagunemise efektiivsemaks kui üksi toimiv O₃ ja paljudes uuringutes on edukalt kasutatud UV/O₃ orgaaniliste saasteainete lagundamiseks vesilahuses. [31]

1.2.1.3. UV/H₂O₂ süsteem

Ultraviolettkiirgust on kogu maailmas laialdaselt kasutatud vee ja reovee puhastamiseks ning sellel alal on üha rohkem rakendusi [32]. Kuid see tehnoloogia on rakendatav ainult valgustundlikke ühendeid sisaldavatele ja madala reostuskoormusega vetele (näiteks jõe- ja joogivesi). Teisalt võivad reoveepuhastite heitveed sisaldada suures kontsentratsioonis orgaanilisi ühendeid, mis võivad protsessi pärssida. Nendel juhtudel on UV/H₂O₂ protsess eriti atraktiivne alternatiiv orgaaniliste molekulide lagundamiseks, millel on väike reaktsioonivõime osooni ja hüdroksüülradikaalide suhtes, kuid mis on märgatavalt fotoaktiivsed. UV/H₂O₂-süsteemi edu peitub H₂O₂ fotokatalüütilises lagundamises tekkivate hüdroksüülradikaalide stöhhiomeetrilises moodustumises fotolüütilise lagundamise esimeses etapis (reaktsioon 8). [30]



UV/H₂O₂ protsessi käigus H₂O₂ aktiveeritakse ultraviolettkiirguse valguse mõjul, tekitades reaktiivsemaid radikaale sisaldavaid HO[•], mis oksüdeerivad orgaanilisi aineid vees. Erinevalt tavaliselt kasutatavast foto-Fentoni oksüdatsiooniprotsessist

(UV/H₂O₂/Fe²⁺) ei tekita vesinikperoksiidi fotolüüs liigset jääkmuda ega jäta metalli väljavoolu sattumise ohtu. [33]

1.2.1.4. UV/O₃/H₂O₂ süsteem

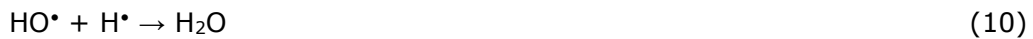
UV/O₃/H₂O₂ süsteemis on väga erinevaid üksikuid protsesse, mis võivad põhjustada hüdroksüülradikaalide tekkimist. Seega võib seda kolmekordset süsteemi pidada erinevate unitaarsete või binaarsete süsteemide integreerimise tulemuseks, nimelt:

- otsene fotolüüs,
- osoonimine,
- UV/O₃ süsteem,
- O₃/H₂O₂ süsteem,
- H₂O₂ fotolüüs.

Kõik need protsessid põhjustavad hüdroksüülradikaalide moodustumist läbi reaktsioonide järjestuse, mis on otseselt või kaudselt seotud H₂O₂ moodustumisega. Kolmepoolse UV/O₃/H₂O₂ süsteemi peamine eelis seisneb selles, et osooni lagunemist kiirendab samaaegne vesinikperoksiidi ja ultraviolettkiirguse olemasolu, mis annab suurema HO• tekkimise määra. Lisaks saab seda rakendada ka pehmetes tingimustes (nimelt atmosfäärirõhul ja toatemperatuuril). Kolme süsteemi moodustava elemendi (st osooni, vesinikperoksiidi ja UV-valguse) kõrged kulud tekitavad siiski märkimisväärset puudust, mis piirab selle protsessi laiemat kasutamist. Sellest tulenevalt piirdub selle kolmekomponentsete süsteemide kasutamine väga saastunud reovee puhastamisega, et saavutada tõrksate saasteainete piisav lagunemine ja mineraliseerumine. See süsteem on laialdaselt kasutatud ravimite eemaldamisel, näiteks antibiootikumid. Ravimi jääkide eemaldamise efektiivsuse ulatus jääb 80-100% vahemikku. [30]

1.2.1.5. UV/ultraheli süsteem

Ultraheli sagedusvahemik on vahemikus 18 kHz kuni 10 MHz. Vee ultraheliga töötlemisel tekivad kavitatsioonimullid, mis kokkuvarisemisel tekitavad kohaliku kuumutamise. Akustilise kavitatsiooni ajal tekivad reaktiivsed vesinikuaatomid ja hüdroksüülradikaalid. Lahuses sisalduvad orgaanilised ja anorgaanilised molekulid oksüdeeruvad või redutseeruvad sõltuvalt nende reaktsioonivõimest. Ultraheli on üks olulisi süvaoksüdatsiooniprotsesse, mida saab kasutada kas eraldi või koos teiste süvaoksüdatsiooniprotsessidega. Nagu varem mainitud, viib vee ultrahelitöötlus radikaalide moodustumiseni. Puhta vee ultraheliga töötlemisel tekkivate reaktsioonide ahelad ilmnevad reaktsioonides (reaktsioonid 9–12). [34]

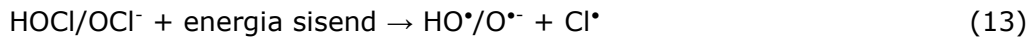


Hüdroksüülradikaalide moodustumine toimub õõnsuses ultraheli juuresolekul pürolüüsi teel. Pürolüüs toimub õõnsuse sees ning õõnsuse ja seda ümbritseva vedeliku liidese lähedal ultraheli olemasolul õõnsuse kokkuvarisemise ajal. Pürolüüs toimub kavitatsiooni ajal saavutatud väga kõrge temperatuuri tõttu [29]. Vesinikperoksiid aitab kaasa ka reovees sisalduvate saasteainete lagunemisele. Sellest ajast alates on ultraheli uuritud mitmesuguste saasteainete, näiteks aromaatsete ühendite, klooritud alifaatsete ühendite, lõhkeainete, herbitsiidide ja pestitsiidide, orgaaniliste värvainete, orgaaniliste ja anorgaaniliste gaasiliste saasteainete, orgaaniliste väävliühendite, alkoholide, farmaatsiatoodete, patogeenid ja bakterid vees [30]. Praktiliselt on kahtlemata tõestatud, et ultraheli saab kasutada igasuguse reovee puhastamiseks. Kuid ultraheli kavitatsiooni tekitamise ebaefektiivse muundamise ja võimalike raskuste tõttu selle suurenemisel ei ole kirjanduses teatatud tööstuslikest reoveepuhastitest. Teadlased üritavad neist raskustest mööda hiilida, kasutades ultraheli abil reovee puhastamiseks hübriidtehnikat [35].

1.2.1.6. UV/Cl₂ süsteem

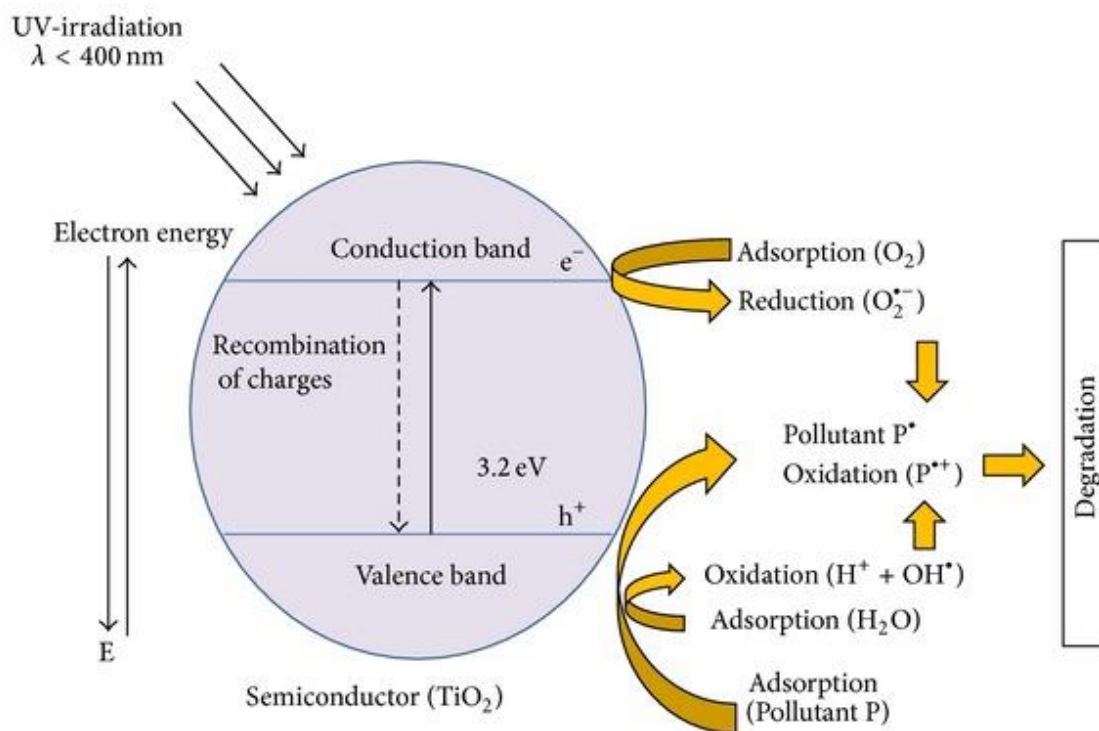
UV/Cl₂ oksüdeerimisprotsessi vastu on suurenenud huvi nii joogivee puhastamiseks kui ka reovee korduvkasutamiseks, mis tuleneb võimalikest madalamatest kulutustest ja kasuteguritest võrreldes traditsioonilisema UV/H₂O₂ protsessiga. Hiljutised uuringud on näidanud, et UV/Cl₂ süsteemi rakendamine võib olla väga tõhus mitmesuguste saasteainete hävitamisel, mida on tavapärasemate vahenditega raske kontrollida. Üldiselt täheldati, et UV/Cl₂ süsteemi mikrosaasteainete lagundamise efektiivsus ületas UV/H₂O₂ protsessi efektiivsust madalal pH-tasemel (nt alla 6), kus kloor esineb peamiselt HOCl-na, välja arvatud juhul, kui sihtsaasteaine on eriti vastuvõtlik kloori fotolüüsi käigus tekkivatele reaktiivsetele klooriliikidele, sel juhul võib UV/Cl₂ jääda väga efektiivseks neutraalse või isegi aluselise pH juures. [36]

UV/Cl₂ protsessile on pööratud üha suuremat tähelepanu, kuna see suudab tõhusalt lagundada mitmesuguseid mikrokomponente, nagu polüvinüülalkohol, atrasiin, farmaatsiatooted ja isikuhooldustooted. Selles süsteemis moodustuvad primaarsed HO[•] ja kloor radikaalid (Cl[•]) ning sekundaarsed klooroksiid (ClO[•]) ja dikloriidanioon (Cl₂^{•-}) radikaalid (reaktsioonid 13-16). [37]



1.2.1.7. UV/TiO₂ süsteem

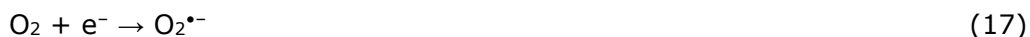
Metallioksiidi pooljuhtosakeste heterogeenne fotokatalüüs on mitmesuguste süvaoksüdatsiooniprotsesside seas leitud olevat väga tõhus orgaaniliste saasteainete eemaldamiseks reoveest. Pooljuhtosakeste fotoerutus edendab elektroni valentsribast juhtivusribani, jättes seega valentsribas elektronipuuduse või augu, nii tekivad elektroni/augupaarid (joonis 4).



Joonis 4. TiO₂ nanokatalüsaatori aktiveerimine UV-valguse abil [38]

Fotoergastatud pooljuhtosakese pinnal või selle lähedal võivad toimuda nii redutseerivad kui ka oksüdeerimisprotsessid. Gaseeritud vesisuspensioonides on hapnik võimeline puhastama juhtimisriba elektrone, moodustades O₂^{•-} ja selle protoneeritud vormi, hüdroperoksüülradikaali (HO₂[•]) (reaktsioonid 17-18). Lisades süvaoksüdatsiooniprotsessile metallioksiidi, näiteks TiO₂, muutub

süvaoksüdatsiooniprotsess väga tõhusaks orgaaniliste värvainete eemaldamiseks, nagu asovärvid. [39]



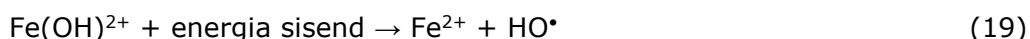
1.2.1.8. UV/O₃/TiO₂ süsteem

Aastakümnete jooksul on heterogeenset fotokatalüüsi edukalt kasutatud paljude erinevate saasteainete lagundamiseks. Hoolimata sellest seisavad aromaatsete lenduvate orgaaniliste ühendite ravimisel silmitsi selliste probleemidega nagu madal efektiivsus ja fotokatalüsaatori deaktiveerimine. Selle stsenaariumi korral on heterogeense fotokatalüüsi ja osooni (UV/O₃/TiO₂) vaheline seos ilmnenud alternatiivina selliste probleemide ületamiseks. Heterogeenne fotokatalüüs põhineb fotokatalüütilise pooljuhi, näiteks titaandioksiidi kasutamisel reaktiivsete radikaalide tekitamiseks, mis vastutavad lenduvate orgaaniliste ühendite oksüdeerimise eest. Seda protsessi on edukalt rakendatud alifaatsete süsivesinike lagundamisel. Kuid aromaatsete orgaaniliste ühendite nagu benseen, toluen, etüülbenseen ja ksüleenid lagundamisel on kirjanduses teatatud madalast efektiivsusest, kuna nende ühendite keemiline stabiilsus on kõrgem. [40]

1.2.1.9. UV/H₂O₂/Fe²⁺ süsteem

On üldtunnustatud, et UV-kiirgus kiirendab Fentoni reaktsiooni, soodustades seeläbi orgaaniliste saasteainete, sealhulgas aromaatsete ja alifaatsete ühendite lagunemisastet ning avaldades happelise pH juures suuremat efektiivsust. Seega sisaldab foto-Fentoni süsteem ultraviolettkiirgust, vesinikperoksiidi ja rauasooli. Seda süsteemi on peetud üheks kõige paljutöotavamaks viisiks väga saastunud reovee puhastamisel. [30]

Foto-Fentoni protsessil on kaks peamist eelist Fentoni või Fentoni sarnaste süsteemide ees. Esiteks vesinikperoksiidi fotolüüs annab täiendava hüdroksüülradikaalide allika. Teiseks Fe³⁺ redutseerimine Fe²⁺-ks ultraviolettkiirguse toime aitab samuti kaasa HO[•] tekkele (reaktsioon 19). Lisaks hõlbustab see reaktsioon Fe²⁺ moodustumist, mis reageerib kiiresti vesinikperoksiidiga, saades tavapärase Fentoni reaktsiooni abil rohkem HO[•] (reaktsioon 20). Seega võib öelda, et UV-kiirgus kiirendab Fe³⁺-Fe²⁺ tsüklit, hõlbustades seega hüdroksüülradikaalide tootmist mõlemas reaktsioonis. Vesinikperoksiidi fotolüüs annab täiendava HO[•] allika (reaktsioon 8). [30]

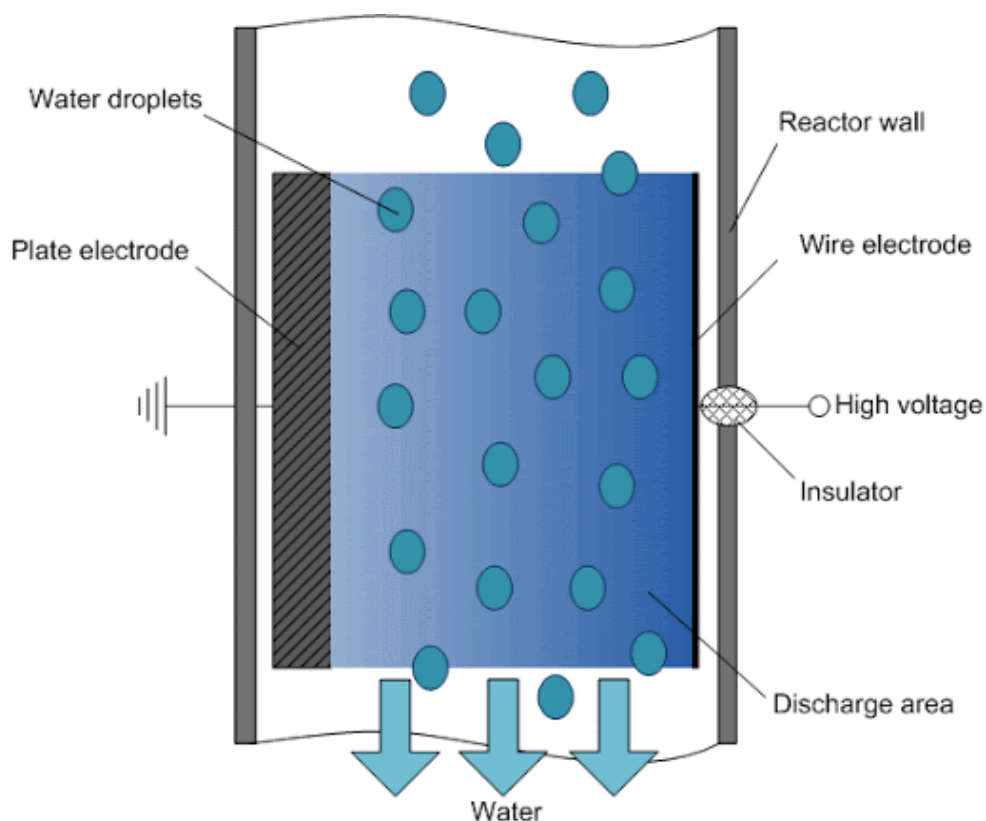




Lisaks neile olulistele eelistele pakkus Bossman jt [41] välja, et Fe^{3+} ultraviolettkiirguse manulusel viiakse ergastatud Fe^{3+} olekusse, mis reageerib vesinikperoksiidiga kiiremini, moodustades Fe^{2+} ja HO^\bullet . Kõik need eelised muudavad foto-Fentoni süsteemi paljutõotavaks protseduuriks veepuhastuse töötlemisel, kuna tekitab hüdrosüülradikaalid ja sekundaarseid klooritud oksüdatsiooniprodukte ei teki, nagu kloori oksüdeerumise korral. [30]

1.2.2. Koroona impulss-elektrilahendus

Suure võimsusega koroona impulss-elektrilahendus (KIEL) on paljutõotav kõrgepingelahenduse tüüp, mida saab hästi kontrollida ja millel on huvitavaid keskkonnaalaseid rakendusi (joonis 5) [42]. Pulseeriva koroona laadestub energia kontsentreeritud kujul gaasi või vedelikku. Laias temperatuuri ja rõhu vahemikus töötamine KIEL-ga tekitab elektrone, vabu radikaale, ergastatud molekule ja UV-kiirgust. Sidemete otsene lõhustamine või interaktsioon radikaalide kaudu võib lagundada mitmesuguseid ohtlikke orgaanilisi saasteaineid. [43]



Joonis 5. Koroona impulss-elektrilahenduse seadme joonis [44]

Koroona suurendas erinevate gaaside (SO_2 , NH_3 , H_2S , Cl_2 , CO_2) imendumist gaasi-faasassi ülekandekindluse vähenemise tõttu. Tulemuseks on mitteohtlikud fragmendid või ühendid, mida saab tavapärase meetoditega edasi töödelda (H_2O , CO_2 , NO_2 , HCl). Samuti on impulss koroona väljalasketehnikat rakendatud naftasaaduste eemaldamisel, sõltuvalt töötlemise parameetritest. Koroona impulss vees viib kõrgete elektriväljade, elektronide e_{aq}^- , H^\bullet ja HO^\bullet moodustumiseni ning šokilainete korduva moodustumiseni. Gaasides tekitavad pingestatud elektronid läbi radikaale dissotsiatiivne elektronide kinnitumine või elektronide kokkupõrke kaudu. [42]

Koroonarakenduste jaoks mõeldud alad on seotud mitmesuguste tööstusheidete ja (puhastus) protsessidega: lenduvad orgaanilised ühendid ja lämmastikoksiidi heitkogused, suitsugaas, heitgaasid ja mulla-aurude eraldamine, auto (ja diislikütuse) heitkogused, põletusahjud, biogaaside puhastamine, kõrge temperatuurigaasiprotsessid, tööstusvee saasteained, protsessivesi, joogivesi, steriliseerimine ja desinfitseerimine, toidu pastöriseerimine. Koroona impulss-elektrilahenduse eelised on mitme saasteaine samaaegne eemaldamine ning kõrge hävitamiseefektiivsus. [42]

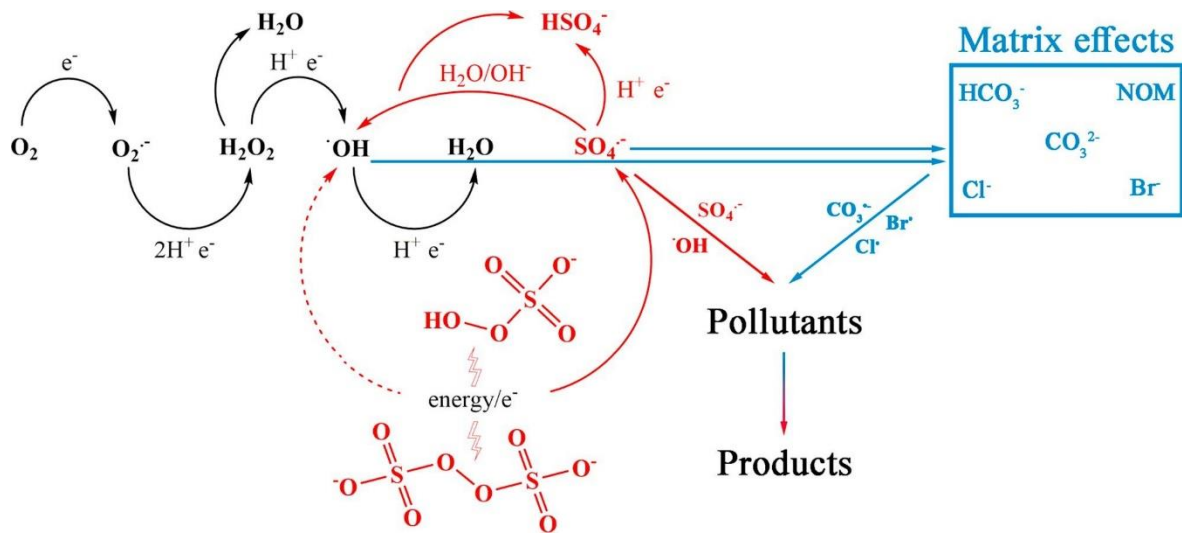
1.2.3. Aktiveeritud peroksüdisulfaadi-põhised protsessid

Hiljuti on uuritud sulfaadiradikaali märkimisväärset eelist ja potentsiaali tekkivate saasteainete lagundamisel selle kõrge oksüdeerumispotentsiaali ($E^0=2,5-3,1$ V) tõttu, mis on võrreldav HO^\bullet oksüdeerumispotentsiaaliga ja see on saasteainete suhtes mitteselektiivne [38]. Mitmest kiirguse aktiveerimise meetodist (UV, gammakiir, ultraheli jne) peetakse ultraviolettkiirgust peroksüdisulfaadi aktiveerimiseks kõige leebemaks ja tasuvamaks meetodiks [45]. Sulfaatradikaal tekib UV-aktiveeritud peroksüdisulfaadi kaudu (reaktsioon 21).



Samuti on $\text{SO}_4^{\bullet-}$ eluiga pikem (30–40 μs) kui HO^\bullet (0,02 μs), nii et sulfaadiradikaalid võivad lagundada rohkem orgaanilisi saasteaineid [46]. Pealegi on peroksüdisulfaadi kõrge lahustuvuse tõttu tahkeid peroksüdisulfaate oksüdante mugav transportida ja peale kanda. Hiljuti on mitmetes uuringutes teatatud erinevatest meetoditest peroksüdisulfaadi aktiveerimiseks radikaalide tekitamiseks, kuna peroksüdisulfaat-aniooni ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) oksüdatsioonipotentsiaal ($E^0=2,01$ V) on madalam kui aktiveeritud peroksüdisulfaadil ilma aktiveerimiseta, mistõttu kasutatakse palju uusi meetodeid aktiveerimiseks [45].

Peroksüdisulfaat-anioon võib reageerida mitme orgaanilise ühendiga ilma igasuguse aktiveerimiseta, kuid madalam oksüdatsioonivõime võrreldes aktiveeritud PDS-ga muudab aktiveerimise vajalikumaks [47]. Peroksüdisulfaadi aktiveerimise meetodeid on mitmeid: kuumus, ultraviolett, alus, siirdemetallid, orgaanilised ja süsinikupõhised katalüsaatorid (joonis 6) [45].



Joonis 6. Persulfaatide keemia vees [48]

1.3. Töö eesmärgid

Antud uurimustöö eesmärgiks on määrata ravimi tramadooli lagundamise efektiivsust vesilahuses kasutades UV fotolüüsi, UV/peroksüdisulfaat, KIEL ning KIEL/peroksüdisulfaat süsteeme.

Töö põhilisteks ülesandeks oli:

- 1) Võrrelda UV fotolüüsi, koroona-impulss elektrilahenduse, UV/PDS ja KIEL/PDS protsesside efektiivsust TMD lagundamisel;
- 2) Hinnata erinevate parameetrite, nagu lahuse pH ja peroksüdisulfaadi kontsentratsiooni, mõjusid TMD lagundamisele uuritud süsteemides.

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1. Kemikaalid ja materjalid

Antud töös olid kasutatud järgmised kemikaalid ja materjalid: tramadoolvesinikkloriid ($C_{16}H_{26}ClNO_2$, $\geq 99\%$), naatriumperoksüdisulfaat ($Na_2S_2O_8$, $\geq 99\%$), kaaliumjodiid (KI, $\geq 99\%$), naatriumvesinikkarbonaat ($NaHCO_3$, $\geq 99,5\%$). Reaktsiooni peatamiseks lisati proovidesse etanooli (C_2H_6O , 99%) ja lahuste valmistamiseks kasutati destilleeritud ja bidestilleeritud vett.

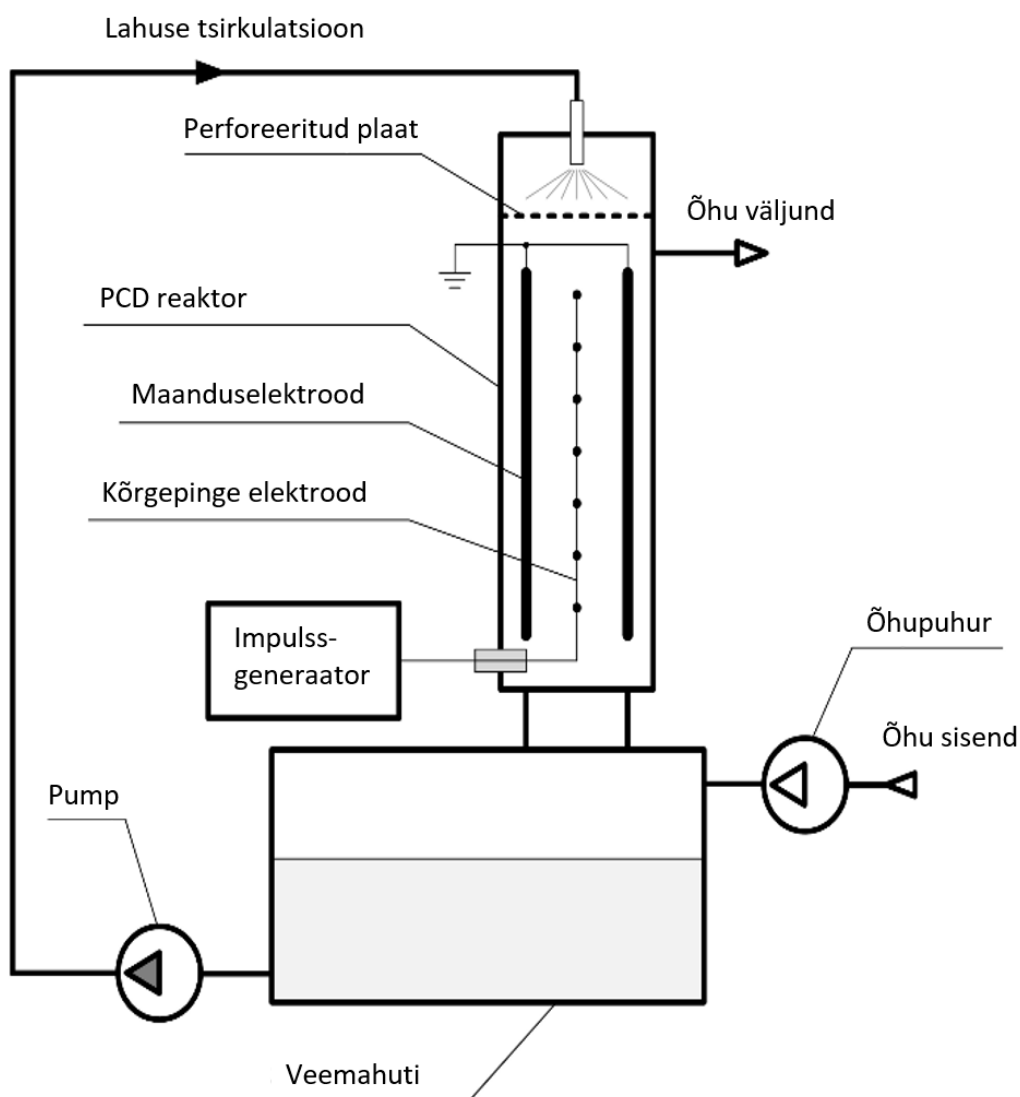
2.2. Töölahuse valmistamine

Tramadooli baaslahuse ($33,4 \mu M$ TMD ehk 10 mg/l tramadoolvesinikkloriidi) valmistamiseks UV katsete puhul: lisati 1000 ml kolbi 0,01 g tramadoolvesinikkloriidi, ning täideti bidestilleeritud veega. Kui katse hõlmas aktiveeritud peroküdisulfaadi kasutamist, tehti need lahused ka valmis, olenevalt katses kasutatavatest kogustest. KIEL katsete puhul baaslahuse valmistamisel lisati 1000 ml kolbi 0,1 g tramadooli. Katse alguses lisati värskelt ettevalmistatud baaslahus reaktori paaki ning paak täideti destilleeritud veega. Katsetes kasutatav töölahuse maht oli 10 liitrit. Lahust valmistati iga kord koheselt enne katse algust. Nii baas- kui ka töölahuse segamiseks kolbides oli kasutatud magnetsegajat. KIEL paagis segati lahust enne katse alustamist spaatliga.

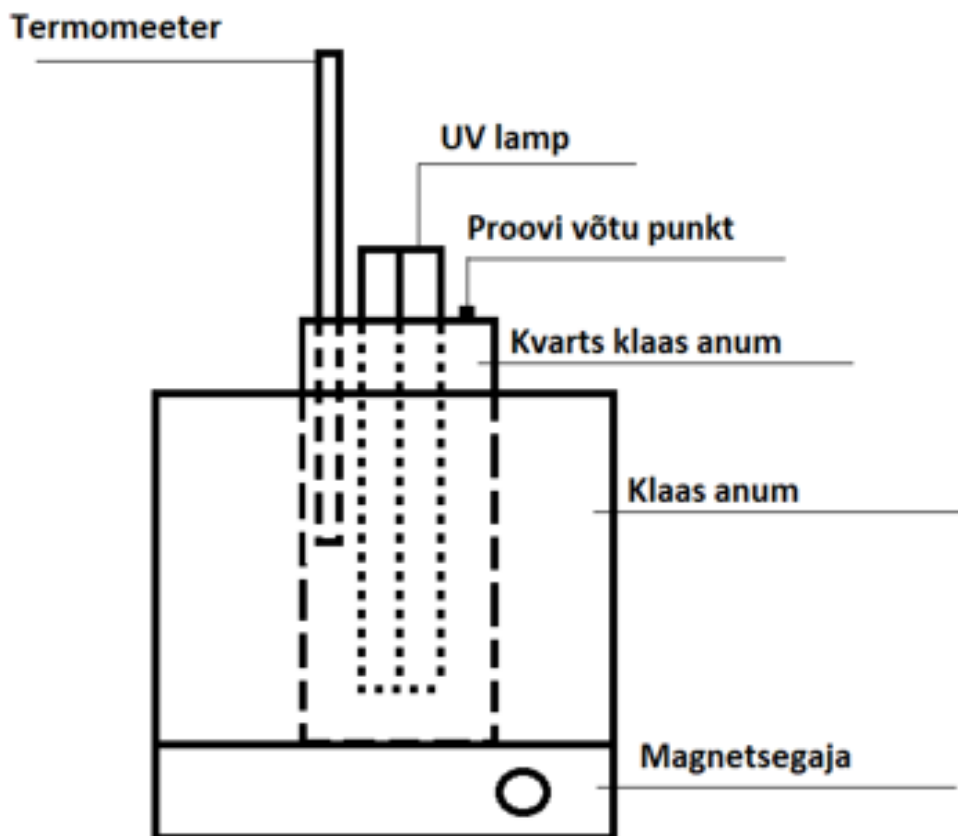
2.3. Katse seadmed

Katsete läbiviimiseks kasutati perioodilist koroona-impulss elektrilahendusega seadet (joonis 7), mis koosneb 40-liitrisest veemahutist, kõrgepinge impulssgeneraatorist, vee tsirkuleerimisüsteemist ning 110-liitrisest plasma reaktorist. Plasma tsooni, laiusega 36 mm ja pikkusega 500 mm, disperseeritakse lahust. Disperseerimiseks kasutatakse aukudega plaati, laiusega 30 mm ja pikkusega 500 mm, millel on ühes reas 51 auku mille diameeter on 1 mm. Lahust pumbatakse aukudega plaadile pumbaga (Iwaki Co. Ltd., Jaapan). Pumba mootori pöörlemiskiirust saab reguleerida sageduse regulaatoriga (Yaskawa, Jaapan). Seadmes on võimalik lahust ringi liigutada voolukiirusega kuni 28,5 l/min. Peale reaktori läbimist suunatakse lahus paaki, kust pumbatakse reaktori ülemises osas olevale aukudega plaadile. Plasma genereerimiseks kasutatakse generaatorit, millega antakse kõrgepinge impulsse traatelektroodidele sagedusega 50-880 impulssi sekundis, võimsus 9 W kuni 123,2 W.

UV-kiirguse seadme (joonis 8) peamine osa on UV lamp. Kasutatava lambi langeva footoni voog oli $2,55 \cdot 10^{-7}$ E/s, mõõdetuna ferrioksalaat-aktinomeetria abil. Lamp sisestatakse kvarts klaasi silindrisse, millel on pealmine osa kinni, et garanteerida, et lamp ei puutuks kokku katses kasutatavate vedelikega. UV lambi ümber on klaas anum, kus sees on katses uuritav lahus. Klaasist anum koos uuritava lahusega ning UV lambiga asetatakse suuremasse klaas anumasse, kus on jää vesi ja termomeeter, et jälgida, et lahus ei kuumeneks üle. Prooviga anum, kaetakse fooliumpaberiga, et valgus läbi ei pääseks. Ainus kaetamata koht on kaane peal olev kork kus on võimalik proove võtta. Kogu katse vältel segati lahust, asetades lahusesse magnetsegaja.



Joonis 7. Kasutatud korona-impulss seadme ehitus



Joonis 8. UV seadme ehitus

2.4. Katse läbiviimine

UV-kiirguse katses alustati protsessi baaslahuse tegemises. Kus segati 1 l nõus 0,01 g tramadooli, kui katses kasutati ka peroküdisulfaati, segati see lahus ka valmis, 1 l 0,18 g. Enne katse alustamist mõõdeti lahuse pH ja muudeti, kui vajalik. Katses kasutati 0,8 l uuritavat lahust. UV katse tingimused on loetletud tabelis 3. Katse ülesseadmisel pandi UV lamp tööle, et katset saaks koheselt alustata, kui see oli üles seatud ja lahused valmistatud. Suurde klaas nõusse lisati vesi ning jää jahutamiseks. Klaas nõus kuhu sisse lisati katse lahus pandi UV lamp ja pakiti fooliumiga kokku, et valgus ei pääseks välja. Katse jaoks võeti proovi 4 ml ning juurde lisati 400 µl etanooli, et oksüdatsioon enam edasi ei toimiks. Enamus katsed toimusid oma alg pH juures, aga katse number kolm tehti pH tasemel 3 ja katse number 4 tehti pH tasemel 11 (tabel 3).

UV-kiirguse katsetes, kus lisati juurde ka peroküdisulfaati, mõõdeti jääk PDS kontsentratsiooni spektrofotomeetriliselt 60 ja 120 minuti punktil.

Tabel 3. UV fotolüüsi ja UV/PDS protsessi katsete tingimused

Protsess	PDS, μM	Maht, l	Alg pH	Lõpp pH
UV		0,8	5,66	4,76
UV		0,8	3,06	3,08
UV		0,8	11	11,05
UV/PDS	38	0,8	5,8	3,94
UV/PDS	95	0,8	5,62	3,67
UV/PDS	190	0,8	5,55	3,26
UV/PDS	380	0,8	5,53	3,03

Koroona-impulss elektrilahenduse katse alguses valmistati ette lahused, mida katses kasutati. Katse lahused valati seadme vee tanki, ning tank täideti 10 l punktini. Enne seadme käivitamist segati veetünnis olev vesi spaatliga. Seade käivitati ja vesi liikus edasi süsteemi sisse, ning tsirkuleeris seadmes. Igal katsel oli oma kindel kestvus, mitu ringi lahust tegi seadmes, kui kaua ja kui tihti generaator töötas. Ettemääratud punktides võeti proove. Võetud proovist lisati 4 ml katseklaasi, kuhu lisati juurde ka 400 μl etanooli, et katkestada reaktsioon. Kõik koroona-impulss elektrilahenduse katse proovid lasti läbi filtri (CHROMAFIL® Xtra, CA, 0,45 μm) enne kui need viaalidesse sisestati. Katse tingimused on loetletud tabelis number neli.

KIEL katsetes mõõdeti tekkinud vesinikperoksiidi kontsentratsiooni spektrofotomeetriliselt 4, 12, 20, 28 ja 36 minuti punktil.

Tabel 4. KIEL töötuse ja KIEL/PDS protsessi katsete tingimused

Protsess	PDS, μM	Maht, l	Alg pH	Lõpp pH
KIEL		10	6,86	4,62
KIEL		10	3,06	3,05
KIEL		10	11	10,92
KIEL/PDS	38	10	6,2	4,36
KIEL/PDS	95	10	6,13	4,24
KIEL/PDS	190	10	6,62	4,28
KIEL/PDS	380	10	6,3	4,01

2.5. Analüütilised meetodid

TMD kontsentratsioon määrati, kasutades kõrgsurvevedelikkromatograafiat koos diodrividetektoriga (HPLC-PDA, Shimadzu, Jaapan), mis oli varustatud Phenomenex Gemini (150 \times 2,0 mm, 1,7 mm) NX-C18 (110 Å, 5 μm) kolonniga. Analüüs viidi läbi

isokraatliku meetodi abil, mille liikuv faas sisaldas 15 mahuprotsenti atsetonitrili ja 85 mahuprotsenti 0,3% sipelghappe vesilahust. Voolukiirust hoiti 0,2 ml/min juures.

PDS jääkkontsentratsiooni mõõtmine töödeldud proovides (0,4 ml) viidi läbi spektrofotomeetriliselt lainepikkusel 352 nm, kasutades kaaliumjodiidi liigset reaktsiooni PDS-ga I₂ moodustamiseks (Liang et al., 2008). Persulfaadiga proovid võeti reaktorist ette kindlaksmääratud ajavahemike järel 0, 60, 120 minutil ning neid kasutati spektrofotomeetri nullimiseks ja standardimiseks. Nii nullproovi kui ka saadud töödeldud proovilahuseid loksutati käsitsi ja lasti enne GENESYS 10S spektrofotomeetriga (Thermo Scientific) analüüsimist oodata 15 minutit.

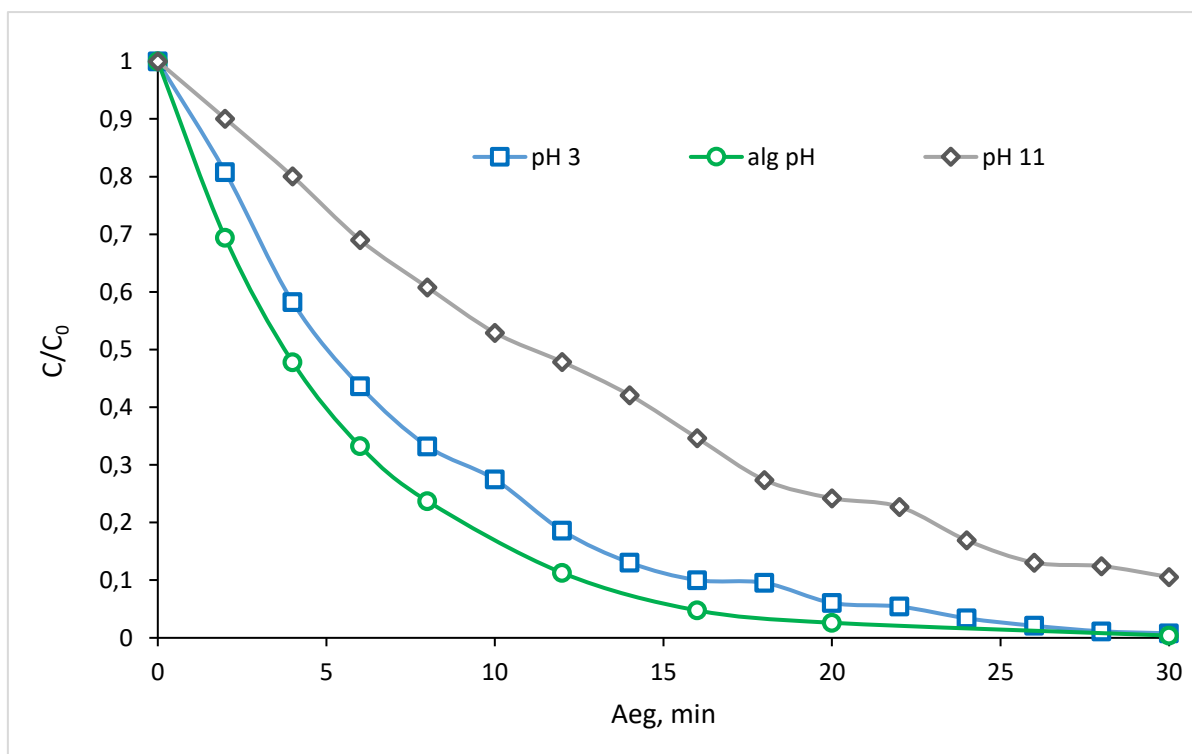
KIEL-töödeldud proovide vesinikperoksiidi kontsentratsiooni mõõtmisel segati 4,5 ml uuritavat lahust reaktorist 0,5 ml Ti(SO₄)₂ töölahusega ja 4,5 ml uuritavat lahust reaktorist H₂SO₄ töölahusega. Vesinikperoksiidi kontsentratsiooni mõõdeti minutitel 0, 4, 12, 20, 28 ja 36 - määrati spektrofotomeetriliselt (Genesys 10S Uv-Vis, Thermo Scientific) kollase lahuse absorptsioon lainepikkusel 410 nm.

Algsete lahuste ja töödeldud proovide pH väärtust mõõdeti digitaalse pH/ioon-meetriga (Mettler Toledo S220).

3. TULEMUSED

3.1. UV fotolüüs

Tramadooli lagundamisel UV fotolüüsiga sooritati katsed erinevate pH juures. Seega uuriti tramadooli lagundamist lahuse algse pH väärtuse, pH 3 ja pH 11 juures (joonis 9). Tuleb märkida, et TMD lahust ei puhverdatud, seega on alg- ja lõplikud pH väärtused esitatud tabelis 3.



Joonis 9. Tramadooli kontsentratsiooni muutus ajas UV fotolüüsi käigus erinevate pH väärtuste korral

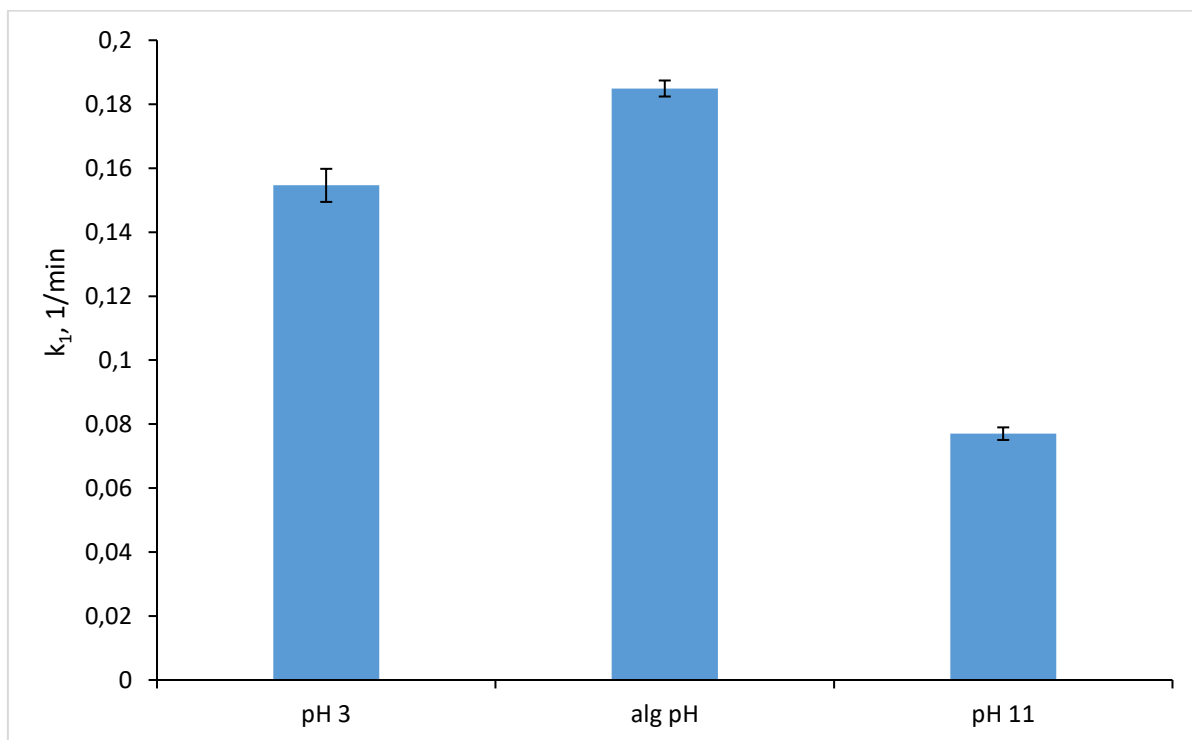
Tulemused näitasid, et kõige rohkem vähenes tramadooli kontsentratsioon lahuses algse pH (5,66) juures ja seega lagunes rohkem kui 99,7% 30 minuti pärast. Kõige vähem langes sama aja jooksul pH 11 juures ehk ~90% TMD algkontsentratsioonist. Lahuses pH 3 juures vähenes 99.3% tramadooli, mis oli väga sarnane reguleerimata pH katse tulemusega.

Lisaks näitasid saadud tulemused selgelt, et TMD lagundamine otseses UV fotolüüsis järgis pseudo-esimese järgu kineetika seadust ($r^2 \geq 0,985$) ja seda võib kirjeldada seoses TMD kontsentratsiooniga järgnevalt (valem 22):

$$(dC_{TMD})/dt = -k_1 \times C_{TMD} \quad (22)$$

kus k_1 on täheldatud pseudo-esimese järgu kiiruse konstant.

Arvutati k_1 väärtused ja tulemused on esitatud joonisel 10. Seega näitas otsese UV fotolüüsi rakendamine sihtühendi täielikku lagundamist ning k_1 olid 0,077 1/min, 0,155 1/min ja 0,185 1/min vastavalt pH 11, pH 3 ja pH 5,66 väärtustele.



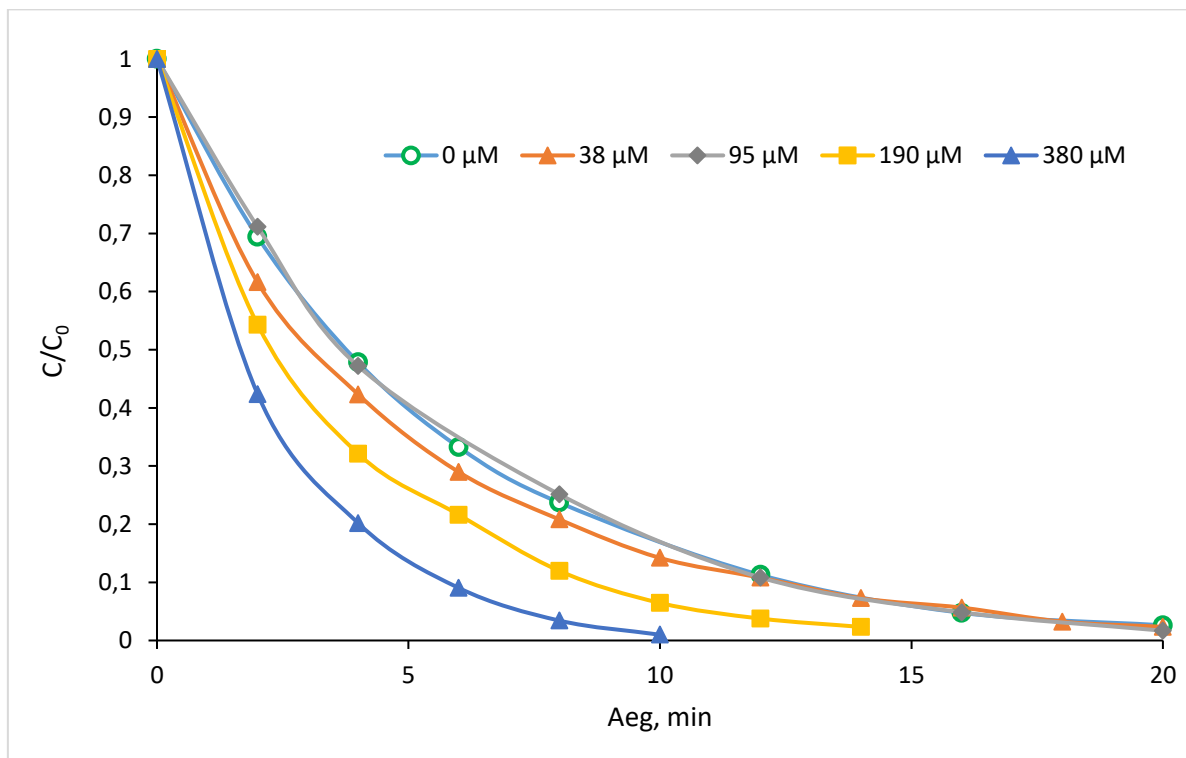
Joonis 10. Tramadooli lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid UV süsteemis erinevate pH väärtuste korral

Tulemustest selgus, et kõige kiiremini toimus tramadooli lagundamine katses, kus pH oli algne ja mitte reguleeritud. Kiire saasteaine lagunemise põhjuseks võib olla, et tramadooli pKa on 9,41 [49]. Seega on TMD molekul dissotsieerunud olekus fotodegradatsiooni suhtes vähem vastuvõtlik [50].

3.2. UV/PDS protsess

TMD lagunemise efektiivsuse suurendamiseks UV fotolüüsi abil uuriti süsteemile peroksüdisulfaadi lisamise mõju. Peroksüdisulfaadi annuse mõju tramadooli lagundamise jõudlusele UV/PDS süsteemis uuriti oksüdeerija sisalduse 38 μM , 95 μM , 190 μM ja 380 μM juures. TMD kontsentratsiooni muutus ajas peroksüdisulfaadi fotolüüsi käigus erinevate PDS koguste korral on esitatud joonisel 11. Võttes arvesse otsese fotolüüsi tulemusi, viidi kõik UV/PDS oksüdatsiooni katsed läbi algse pH väärtusega. pH väärtuste muutusi protsessi ajal on näha tabelis 3. Sõltumata uuritud PDS annusest

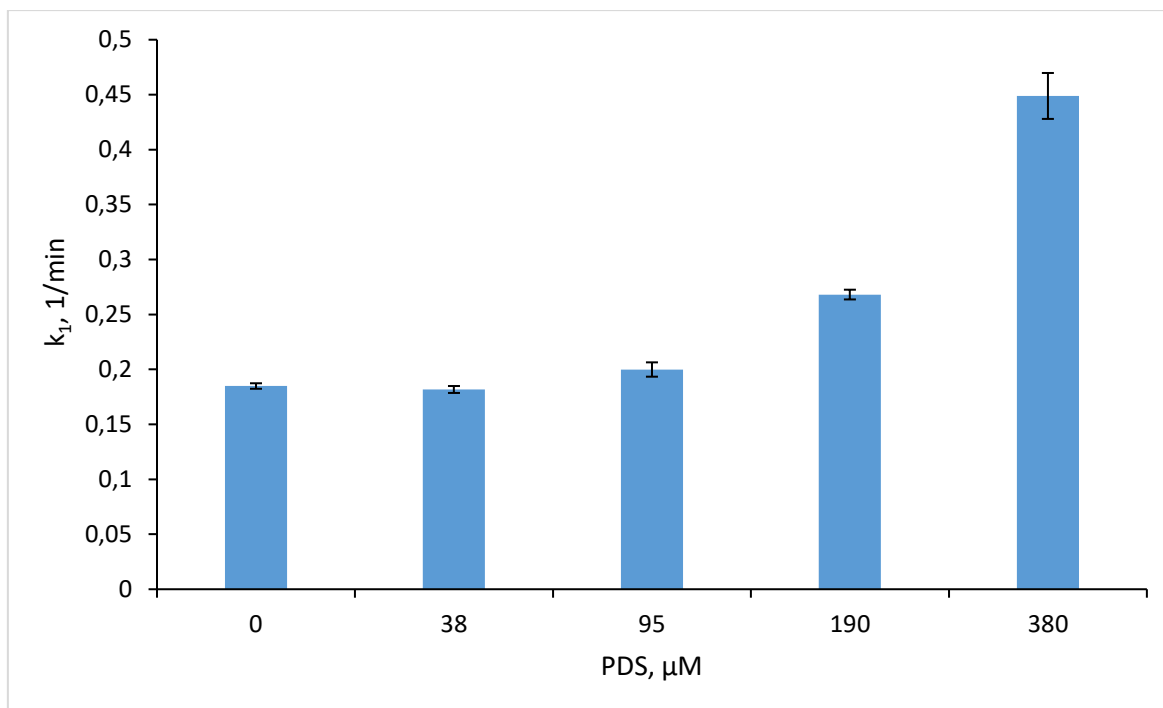
täheldati pH väärtuste langust, mis on seletatav kasutatud oksüdeerija happesuse ja happeliste kõrvalsaaduste tekkega.



Joonis 11. Tramadooli kontsentratsiooni muutus ajas UV/PDS töötamise käigus erinevate PDS koguste korral

Tulemused näitasid, et oksüdeerija annuse suurendamine kiirendas tramadooli lagunemist UV/PDS süsteemis. Tõenäoliselt suurem oksüdeerija annus parandas süsteemi eemaldamise efektiivsust, tekitades rohkem vabu radikaale. Seda tähelepanekut saab seletada reaktsiooniga (21), kus UV-kiirgus aktiveerib peroksüdisulfaati, moodustades sulfaatradikaalid. Seega parandab UV/oksüdeerija süsteemis kasutatava oksüdeerija annuse suurendamine sihtühendi eemaldamist vabade radikaalide rohkema moodustumise tõttu [48].

Sarnaselt otsese UV fotolüüsi tulemustega selgus, et UV/PDS süsteemis TMD lagundamine samuti järgis pseudo-esimese järgu kineetika seadust. Vastavalt sellele arvutati k_1 väärtused ja tulemused on esitatud joonisel 12. Leiti, et PDS lisamine madala kontsentratsiooniga 38 μM ($k_1 = 0,182$ 1/min) ei näidanud TMD lagunemise paranemist võrreldes otsese fotolüüsiga ($k_1 = 0,185$ 1/min). PDS-i kontsentratsiooni 2,5-kordne tõus 95 μM -ni tõi omakorda kaasa TMD kiirema lagunemise. Edasine peroksüdisulfaadi kontsentratsiooni tõus näitas veelgi efektiivsemat sihtühendi lagundamist, kui k_1 oli 0,45 1/min PDS annuse 380 μM korral.



Joonis 12. Tramadooli lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid UV/PDS süsteemis erinevate PDS koguste korral

Praktilisest vaatenurgast, suurendades peroksüdisulfaadi kogust oli võimalik tramadooli kogust vees vähendada lühendades suuresti protsessi aega. Suurendades peroksüdisulfaadi kogust 380 μM sai protsessi pikkus vähendada kuni 10 minutini kui võrrelda 30 minutiga otsese UV fotolüüsi jaoks.

UV/PDS katsete käigus mõõdeti ka jääk peroksüdisulfaadi kogust 60 ja 120 minuti peal. Tabelis 5 on välja toodud UV/PDS katsete jääk peroksüdisulfaadide kogused. Tulemustest on näha, et kõikides uuringutes vähenes PDS kontsentratsioon pidevalt. Seega võib järeldada, et kõigis uuritud peroksüdisulfaadi annustes aktiveeriti kasutades UV-kiirgus tõhusalt.

Tabel 5. Jääk PDS kontsentratsioonid UV/PDS töötamise käigus

PDS, μM	60 min, mg/l	120 min, mg/l
38	0,015	0,003
95	8,8	6,255
190	11,83	7,072
380	14,69	7,752

Probleem PDS koguse suurendamisega tekib peroksüdisulfaadi enda eemaldamisega töödeldud lahusest. Mida kõrgem oli lisatud peroksüdisulfaadi kogus, seda rohkem jäi

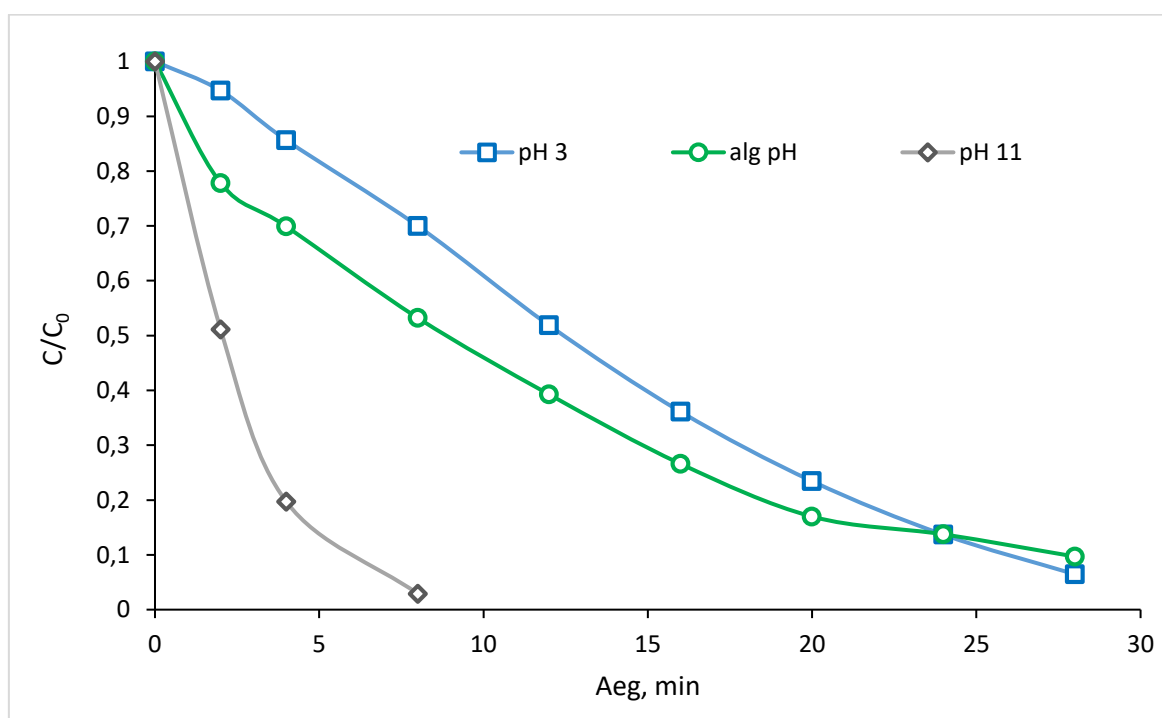
PDS järgi vette (tabel 5). Koguse 38 μM juures 120 minuti peal oli peroksüdisulfaadist ära kasutatud 99,9% aga sama aja juures kasutades 380 μM persulfaadi, kasutati ära ainult 89,4%. Tõeliste vee- ja roveeproovide puhul saab probleemi siiski iseseisvalt lahendada, kuna veemaatriksi koostise tõttu tarbitakse UV/PDS süsteemis PDS -i [48].

PDS oksüdatsioonikatse viidi läbi ilma UV-kiirguse lisamiseta PDS kontsentratsioonil 380 μM . Tulemused näitasid ebaolulist TMD lagundamise efektiivsust koos 99% jääkoksüdeerija kontsentratsiooniga, mis jäi alles pärast 2-tunnist töötlemist.

Selle uuringu tulemused näitavad selgelt, et PDS-i lisamine UV süsteemile parandas oluliselt TMD lagunemist ja seda tuleks täiendavalt uurida reaalsete vete ja rovetete töötlemiseks.

3.3. KIEL protsess

TMD lagundamise efektiivsust KIEL protsessi abil uuriti erinevate pH väärtuste juures. Seega, katsed sooritati lahuse oma pH juures ning reguleeritud pH 3 ja pH 11 juures. Saadud tulemused on näha joonisel 13.

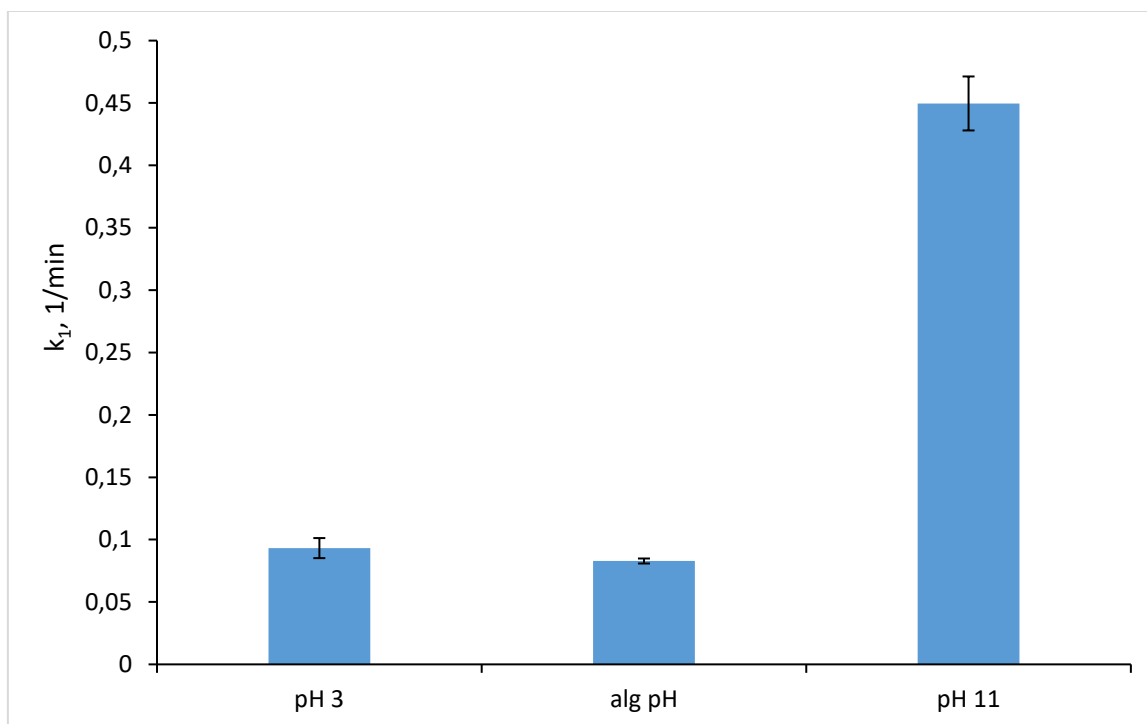


Joonis 13. Tramadooli kontsentratsiooni muutus ajas KIEL töötamise käigus erinevate pH väärtuste korral

Lahuses oma alg pH (~6) juures vähenes tramadooli kontsentratsioon 91% võrra 28 minuti jooksul pärast KIEL töötlust. Sarnane tulemus saadi pH 3 juures, 94% TMD lagunes 28 minuti jooksul. Kõige efektiivsem vähenes tramadooli kogus lahuses pH 11

juures, langedes 98% 8 min peal. TMD tõhusamat lagundamist pH 11 juures KIEL süsteemi abil saab seletada asjaoluga, et aluselise pH korral on hüdroksüülradikaalid süsteemi peamine oksüdeerija, happelise ja neutraalse pH korral võivad oksüdeerumisse kaasata nii osooni kui ka hüdroksüülradikaalid [51]. Eeldatavasti laguneb dissotsieerunud kujul TMD hüdroksüülradikaalide toimel kiiremini kui dissotsieerumata vorm osooni ja hüdroksüülradikaalide kombinatsiooniga.

Sarnaselt otsese ja kaudse UV fotolüüsi tulemustega selgus, et KIEL süsteemis TMD lagundamine samuti järgis pseudo-esimese järgu kineetika seadust. Vastavalt sellele arvutati k_1 väärtused ja tulemused on esitatud joonisel 14. Seega olid KIEL protsess k_1 väärtused pH 3, algse pH ja pH 11 korral vastavalt 0,093 1/min, 0,082 1/min ja 0,449 1/min.

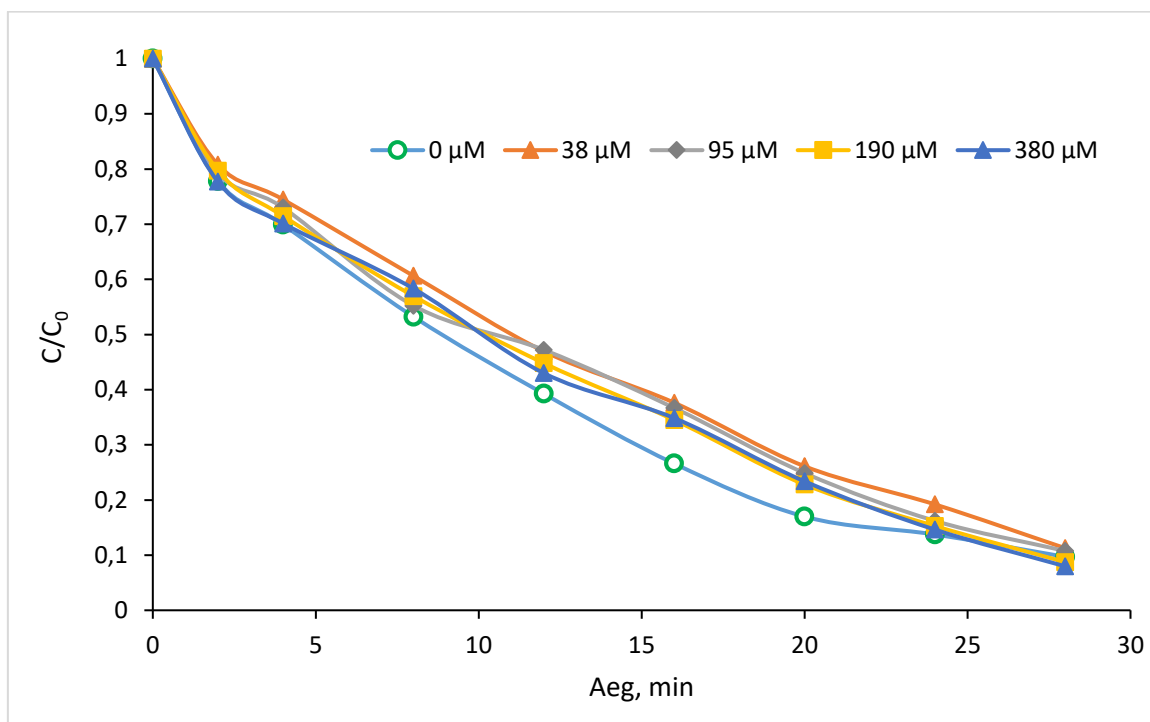


Joonis 14. Tramadooli lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid KIEL protsessis erinevate pH väärtuste korral

Eelkõige ei puhverdatud TMD lahust KIEL töötamise katse jaoks, seega on esialgsed ja lõplikud pH väärtused esitatud tabelis 4. Üldiselt võib kõikides KIEL protsessi katsetes eeldada pH mõningast langust, mis tuleneb lämmastikhappe tekkimisest töötlemise ajal [51].

3.4. KIEL/PDS protsess

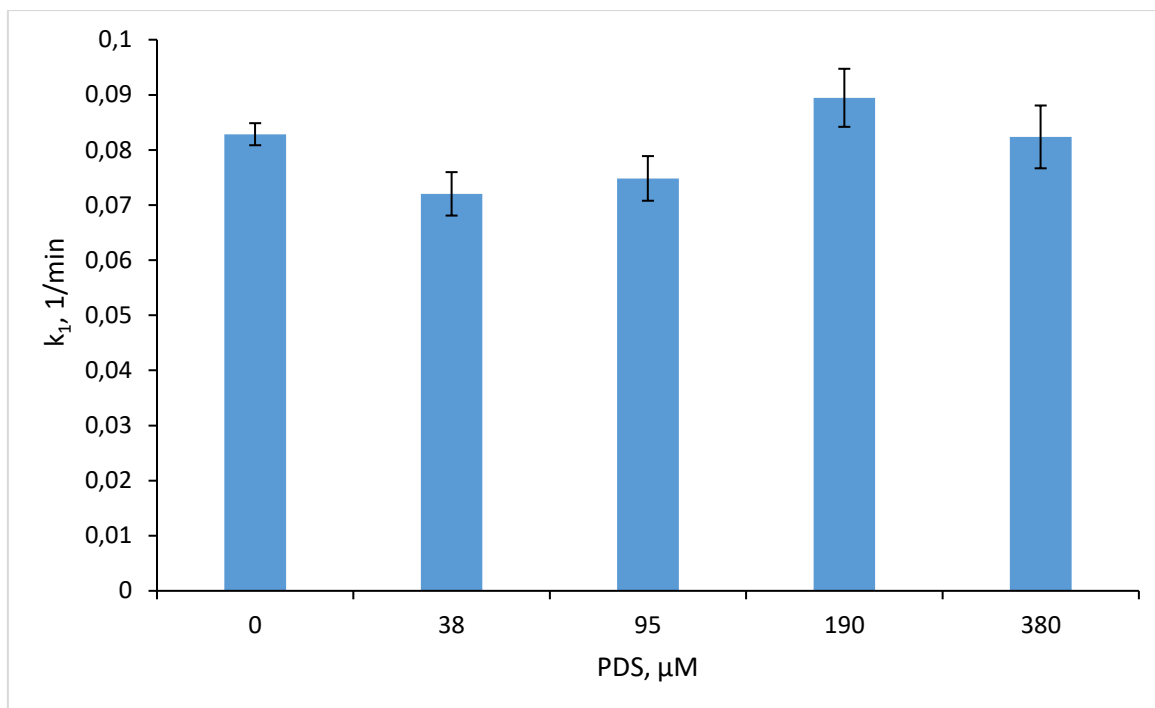
Järgmisena uuriti kombineeritud KIEL/PDS protsessi tõhusust TMD lagundamisel vesilahuses. Võrdluseks UV/PDS süsteemiga viidi kõik katsed läbi algse pH juures, kuid erineva peroksüdisulfaadi kontsentratsiooniga. Tramadooli kontsentratsiooni muutus ajas KIEL/PDS töötamise käigus erinevate peroksüdisulfaati kontsentratsioonide korral on esitatud joonisel 15.



Joonis 15. Tramadooli kontsentratsiooni muutus ajas KIEL/PDS töötamise käigus erinevate PDS koguste korral

Tulemused näitasid, et olenemata rakendatud PDS kontsentratsioonist ei olnud TMD lagunemine paranenud või oli natuke paranenud, võrreldes ainult KIEL protsessiga. Seda tähelepanekut võib seletada asjaoluga, et alg- ja happeliste pH väärtuste korral (tabel 4, lõplikud pH väärtused) on sulfaatradikaalide mõju sihtühendi dissotsieerumata molekuli lagunemisele ebaoluline, tõenäoliselt osoonimise levimuse tõttu radikaalse mehhanismi üle [51].

KIEL/PDS süsteemis TMD lagundamine samuti järgis pseudo-esimese järgu kineetika seadust. Seega arvutati k_1 väärtused ja tulemused on esitatud joonisel 16. Näiteks peroksüdisulfaadi lisamine kontsentratsioonil 190 μM ($k_1 = 0,0895$ 1/min) näitas mõningast paranemist TMD lagundamises võrreldes KIEL protsessiga ($k_1 = 0,083$ 1/min). Edasine kahekordne peroksüdisulfaadi kontsentratsiooni tõus näitas ravi efektiivsuse mõnevõrra vähenemist, kui k_1 oli 0,082 1/min PDS annuse 380 μM korral.



Joonis 16. Tramadooli lagundamise pseudo-esimest järku kiiruskonstandid KIEL/PDS süsteemis erinevate PDS koguste korral

On teada, et KIEL töötamise käigus tekib H_2O_2 [51], seega võib see takistada PDS jääkkontsentratsiooni mõõtmist. PDS -i olemasolu ei sega omakorda H_2O_2 määramist ja seetõttu mõõdeti viimase kontsentratsiooni. Tabelis 6 on välja toodud KIEL ja KIEL/PDS katsete tekkinud H_2O_2 kogused. Tulemustest selgus, et PDS lisatud koguse ja tekkinud H_2O_2 koguse vahel ei olnud selget sõltuvust. Kõigis KILE/PDS protsessi katsetes täheldati aga pärast pikaajalist töötlemist suuremat H_2O_2 kontsentratsiooni, mis näitab sulfaatradiikaalide mõningast muundumist hüdroksüülradiikaalideks [46]. Viimane rekombineerub seejärel H_2O_2 -ks (reaktsioon 11).

Tabel 6. Tekkinud H_2O_2 kogused KIEL ja KIEL/PDS töötamise käigus

PDS, μM	4 min, mM	12 min, mM	20 min, mM	28 min, mM	36 min, mM
0	0,005	0,009	0,014	0,025	0,034
38	0,005	0,007	0,017	0,030	0,042
95	0,003	0,008	0,023	0,031	0,039
190	0,002	0,009	0,022	0,032	0,042
380	0,003	0,010	0,024	0,032	0,038

Saadud tulemuste põhjal võib järeldada, et PDS-i lisamine KIEL-protsessile ei sobi TMD-ga saastunud veematriksite töötlemiseks neutraalsete ja happeliste pH väärtuste

korral. Paljulubavam alternatiiv on viia pH leeliselistele väärtustele, et saavutada TMD tõhus lagunemine vees KIEL protsessi abil.

Üldiselt näib TMD-ga saastunud neutraalsete ja happeliste veeproovide puhul UV/PDS süsteem olevat kõige sobivam puhastusmeetod uuritute seas. Leeliseliste veemaatriksite puhul oleks ratsionaalsem kasutada KIEL protsessi TMD lagundamiseks.

KOKKUVÕTE

Selle uuringu peamine eesmärk oli uurida UV fotolüüsi, UV/peroksüdisulfaat, KIEL ja KIEL/peroksüdisulfaat protsesside potentsiaali tramadooli vesilahuses lagundamisel. Töös saadud UV ja UV/PDS ning KIEL ja KIEL/PDS katsete tulemusi võrreldi, leidmaks milline neist protsessidest oli kõige efektiivsem tramadooli eemaldamisel. Uuriti peroksüdisulfaadi erinevate kontsentratsioonide ja pH väärtuste mõju valitud süsteemide sihtühendi lagundamise efektiivsusele.

Selgus, et kõige kiiremini toimus tramadooli lagundamine otsese UV fotolüüsi katses, kus pH oli algne (~6) ja mitte reguleeritud. Kombineeritud UV/PDS süsteemide kasutamine oli tõhusam meetod tramadooli lagundamiseks võrreldes otsese UV fotolüüsiga. Tõstes peroksüdisulfaadi kogust vees saavutati sama puhastusaste kui otsese UV fotolüüsiga, aga märkimisväärselt lühema ajaga. Seega, rakendades peroksüdisulfaadi kogust 380 μM sai UV/PDS protsessi pikkus vähendada kuni 10 minutini ($k_1 = 0,45 \text{ 1/min}$) kui võrrelda 30 minutiga otsese UV fotolüüsi puhul ($k_1 = 0,185 \text{ 1/min}$).

KIEL töötuse juures kõige tõhusam meetod oli otsene KIEL protsess pH 11 juures, kus saavutati 98% tramadooli koguse vähenemine pärast 8 minutit ($k_1 = 0,45 \text{ 1/min}$). Tulemustest selgus, et olenemata lisatud peroksüdisulfaadi kontsentratsioonist ei olnud TMD lagundamine paranenud või oli natuke paranenud, võrreldes ainult KIEL protsessiga algse pH juures.

Saadud tulemused näitavad, et peroksüdisulfaadi lisamine KIEL töötusele ei sobi tramadooli sisalduse vähendamiseks vees neutraalsete ja happeliste pH väärtuste korral. Otstarbekam kasutada ainult KIEL protsessi ning viia lahuse pH leeliselisse keskkonda. Üldiselt näib tramadooliga saastunud neutraalsete ja happeliste veemaatriksite puhul UV/PDS süsteem olevat kõige sobivam puhastusmeetod uuritute seas.

ABSTRACT

Degradation of tramadol by advanced oxidation processes

The main objective of this study was to investigate the potential of UV photolysis, UV/peroxydisulphate (UV/PDS), pulsed corona discharge (PCD) and PCD/peroxydisulphate processes to degrade tramadol in aqueous solution. The results of the UV and UV/PDS as well as PCD and PCD/PDS experiments were compared to find among them the most effective treatment process for tramadol degradation. The effect of different concentrations of PDS and pH values on the efficiency of decomposition of the target compound by the selected systems was studied.

In experiments with direct UV photolysis, it was found that the degradation of tramadol was fastest when the pH was initial (~6) and not regulated. The use of combined UV/PDS systems was a more efficient method for degrading tramadol compared to direct UV photolysis. By increasing the amount of peroxydisulphate in the water, a degree of purification was achieved as by direct UV photolysis, but with a considerably shorter time. Thus, by applying an amount of peroxydisulphate of 380 μM , the duration of the UV/PDS process could be reduced to 10 min ($k_1 = 0.45$ 1/min) compared to 30 min for direct UV photolysis ($k_1 = 0.185$ 1/min).

The most efficient method for PCD treatment was the direct PCD process at pH 11, where a 98% reduction in tramadol concentration was achieved after 8 min ($k_1 = 0.45$ 1/min). The results showed that irrespective of the concentration of peroxydisulphate used, TMD degradation was not improved or was slightly improved compared to the PCD process alone at the initial pH.

The results show that the addition of peroxydisulphate to the PCD process is not suitable for reducing the tramadol content in water at neutral and acidic pH values. It is more practical to use the direct PCD process and adjust the pH of the solution to an alkaline medium. In general, for neutral and acidic water matrices contaminated with tramadol, the UV/PDS system appears to be the most suitable treatment method among those studied.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] S. Das, N. M. Ray, J. Wan, A. Khan, T. Chakraborty ja B. M. Ray, „Micropollutants in Wastewater: Fate and Removal Processes,” *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*, 2017.
- [2] S. Kusari, S. J. Tatsimo, S. Zühike, F. M. Talontsi, S. s. Kouam ja M. Spiteller, „Tramadol—A True Natural Product?,” *Angewandte Chemie*, kd. 126, nr 45, pp. 12269-12272, 2014.
- [3] S. Kusari, S. J. Tatsimo, S. Zühlke ja M. Spiteller, „Synthetic Origin of Tramadol in the Environment,” *Angewandte Chemie*, kd. 128, nr 1, pp. 248-251, 2015.
- [4] R. C. Lee, D. McTavish ja E. M. Sorkin, „Tramadol, A Preliminary Review of its Pharmacodynamic and Pharmacokinetic Properties, and Therapeutic Potential in Acute and Chronic Pain States,” *Drugs*, kd. 46, 2012.
- [5] „PubChem Compound Summary for CID 33741, Tramadol,” National Center for Biotechnology Information, [Vörgumaterjal]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tramadol>.. [Kasutatud 8 Veebruar 2021].
- [6] M. Antonopoulou, A. Thoma, F. Konstantinou, D. Vlastos ja D. Hela, „Assessing the human risk and the environmental fate of pharmaceutical,” *Science of the Total Environment*, kd. 710, 2020.
- [7] R. Tanoue, L. Margiotta-Casaluci, B. Huerta, T. J. Runnalls, A. Eguchi, K. Nomiya, T. Kunisue, S. Tanabe ja J. P. Sumpter, „Protecting the environment from psychoactive drugs: Problems for regulators illustrated by the possible effects of tramadol on fish behaviour,” *Science of The Total Environment*, kd. 664, pp. 915-926, 2019.
- [8] K. Grabicova, R. Grabic, G. Fedorova, J. Fick, D. Cerveny, J. Kolarova, J. Turek, V. Zlabek ja T. Randak, „Bioaccumulation of psychoactive pharmaceuticals in fish in an effluent,” *Water Research*, kd. 124, pp. 654-662, 2017.
- [9] M. Buřič, K. Grabicová, J. Kubec, A. Kouba, I. Kuklina, P. Kozák, R. Grabic ja T. Randák, „Environmentally relevant concentrations of tramadol and citalopram alter,” *Aquatic Toxicology*, kd. 200, p. 226, 2018.
- [10] S. Shadnia, K. Soltaninejad ja K. Heydari, „Tramadol intoxication, a review of 114,” 2008.
- [11] K. J. Whipple, J. E. Quebbeman ja S. K. Lewis, „Difficulties in diagnosing narcotic overdose,” 1994.

- [12] M. Clara, B. Strenn, O. Gans, E. Martinez, N. Kreuzinger ja H. Kroiss, „Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants,” *Water research*, kd. 39, p. 4797–4807, 2005.
- [13] P. C. Rúa-Gómez, A. A. Guedez, C. O. Ania ja W. Püttmann, „Upgrading of Wastewater Treatment Plants Through the Use of Unconventional Treatment Technologies: Removal of Lidocaine, Tramadol, Venlafaxine and Their Metabolites,” *Water*, kd. 4, pp. 650-669, 2012.
- [14] P. C. Rúa-Gómez ja W. Püttmann, „Occurrence and removal of lidocaine, tramadol, venlafaxine, and their metabolites in German wastewater treatment plants,” *Environmental Science and Pollution Research* volume, kd. 19, p. 689–699, 2012.
- [15] 4-arms engineering, „Biological Treatment of Waste Water,” 4-arms, 14 Oktoober 2020. [Võrgumaterjal]. Available: <https://4-arms.com/2020/10/14/biological-treatment-of-waste-water/>. [Kasutatud 1 August 2021].
- [16] C. Liang, N. de Jonge, P. N. Carvalho, J. L. Nielsen ja K. Bester, „Biodegradation kinetics of organic micropollutants and microbial community dynamics in a moving bed biofilm reactor,” *Chemical Engineering Journal*, kd. 415, 2021.
- [17] S. Guerra-Rodríguez, A. R. L. Ribeiro, R. S. Ribeiro, E. Rodríguez, A. M. T. Silva ja J. Rodríguez-Chueca, „UV-A activation of peroxydisulfate for the removal of micropollutants from secondary treated wastewater,” *Science of The Total Environment*, kd. 770, 2021.
- [18] D. Martínez-Pachón, M. Ibáñez, F. Hernández, R. A. Torres-Palma ja A. Moncayo-Lasso, „Photo-electro-Fenton process applied to the degradation of valsartan: Effect of parameters, identification of degradation routes and mineralization in combination with a biological system,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, kd. 6, nr 6, 2018.
- [19] S. Luste ja M. Sillanpää, „Chapter 3 - UVC irradiation-based water treatment,” *Advanced Oxidation Processes*, p. 95, 2020.
- [20] L. Y. Ozer, C. Garlisi, H. Oladipo, M. Pagliaro, S. A. Sharief, A. Yusuf, S. Almheiri ja G. Palmisano, „Inorganic semiconductors-graphene composites in photo(electro)catalysis: Synthetic strategies, interaction mechanisms and applications,” *Photochemistry and Photobiology*, p. 133, 2017.
- [21] M. B. Tahir, T. Iqbal, M. Rafique, M. S. Rafique, T. Nawaz ja M. Sagir, „Nanomaterials for photocatalysis,” *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*, 2020, pp. 65-76.

- [22] A. K. Bin ja S. Sobera-Madej, „Comparison of the Advanced Oxidation Processes (UV, UV/H₂O₂ and O₃) for the Removal of Antibiotic Substances during Wastewater Treatment,” *Ozone Science and Engineering*, p. 137, 2012.
- [23] S. Gligorovski, R. Strekowski, S. Barbati ja D. Vione, „Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (\bullet OH),” *Chemical reviews*, 2015.
- [24] M. Trojanowicz, K. Bobrowski, T. Szreder ja A. Bojanowska-Czajka, „Gamma-ray, X-ray and Electron Beam Based Processes,” *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, pp. 257-331, 2018.
- [25] Y. Deng ja R. Zhao, „Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment,” *Topical Collection on Water Pollution*, 2015.
- [26] Z. Tang, C. Dong ja C. P. Huang, „Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment.,” *Waste management*, kd. 13, nr 5-7, pp. 361-377, 1993.
- [27] W. M. A. W. Daud, A. R. A. Aziz ja A. Buthiyappan, „Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents,” *Reviews in Chemical Engineering*, kd. 32, nr 1, 2015.
- [28] N. Ibrahim, S. F. F. S. Zainal ja H. A. Aziz, *Application of UV-Based Advanced Oxidation Processes in Water and Wastewater Treatment*, 2018.
- [29] Y. Ding, W. Jiang, B. Liang, J. Han, H. Cheng, M. R. Haider, H. Wang, W. Liu, S. Liu ja A. Wang, „UV photolysis as an efficient pretreatment method for antibiotics decomposition and their antibacterial activity elimination,” *Journal of Hazardous Materials*, kd. 392, 2020.
- [30] E. M. Cuerda-Correa, M. F. Alexandre-Franco ja C. Fernández-González, „Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview,” *Water*, 2019.
- [31] F.-C. Hsieh, . J.-C. Lou ja C.-S. Chiou, „Use of UV/O₃ to Aqueous Mineralize N-Methyl-2-Pyrrolidinone,” *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, kd. 13, nr 2, 2009.
- [32] F. Yuan, C. Hu, X. Hu, D. Wei, Y. Chen ja J. Qu, „Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process,” *Journal of Hazardous Materials*, kd. 185, nr 2, 2011.
- [33] B. Aftab, J. Cho ja J. Hur, „UV/H₂O₂-assisted forward osmosis system for extended filtration, alleviated fouling, and low-strength landfill leachate concentrate,” *Journal of Membrane Science*, kd. 623, 2021.
- [34] S. G. Babu, M. Ashokkumar ja B. Neppolian, „The Role of Ultrasound on Advanced Oxidation Processes,” *Topics in Current Chemistry*, 2016.

- [35] N. N. Mahamuni ja Y. G. Adewuyi, „Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation,” *Ultrasonics Sonochemistry*, kd. 17, nr 6, 2010.
- [36] C. Wang, N. Moore, K. Bircher, S. Andrews ja R. Hofmann, „Full-scale comparison of UV/H₂O₂ and UV/Cl₂ advanced oxidation: The degradation of micropollutant surrogates and the formation of disinfection byproducts,” *Water Research*, kd. 161, 2019.
- [37] X. Kong, Z. Wu, Z. Ren, S. Hou, K. Guo, Z. Hua, X. Li ja J. Fang, „Degradation of lipid regulators by the UV/chlorine process: Radical mechanisms, chlorine oxide radical (ClO)-mediated transformation pathways and toxicity changes,” *Water Research*, 2018.
- [38] A. Martínez-Ferez 1, M. D. Víctor-Ortega 1, G. Hodaifa ja J. M. Ochando-Pulido, „A novel photocatalyst with ferromagnetic core used for the treatment of olive oil mill effluents from two-phase production process,” *Scientific World Journal*, 2013.
- [39] M. Kulkarni ja P. Thakur, „The Effect of UV/TiO₂/H₂O₂ Process and Influence of Operational Parameters on Photocatalytic Degradation of Azo Dye in Aqueous TiO₂ Suspension,” *Chemistry and Chemical Technology*, 2010.
- [40] L. A. S. Saldanha, N. T. d. G. Santos ja E. Tomaz, „Photocatalytic ethylbenzene degradation associated with ozone (TiO₂/UV/O₃) under different percentages of catalytic coating area: Evaluation of process parameters,” *Separation and Purification Technology*, kd. 263, 2021.
- [41] S. H. Bossmann, E. Oliveros, S. Göb, S. Siegwart, E. P. Dahlen, L. Payawan, M. Straub, M. Wörner ja A. M. Braun, „New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions,” *The Journal of Physical Chemistry*, 1998.
- [42] M. Kebriaei, A. Ketabi ja A. Halvaei, „Pulsed Corona Discharge, a New and Effective Technique for Water and Air Treatment,” *Biological Forum –An International Journal*, 2015.
- [43] M. A. Malik, A. Ghaffar ja S. A. Malik, „Water purification by electrical discharge,” *Plasma Sources Science and Technology*, 2001.
- [44] Wapulec OY, „Wapulec water and air treatment,” Wapulec, 2012. [Võrgumaterjal]. Available: <http://www.wapulec.com/pcd.html>. [Kasutatud 1 August 2021].
- [45] S. Wei, L. Ji, Z. Wang ja X. Zhang, „A mini review of activated methods to persulfate-based advanced oxidation process,” *Water Science and Technology*, kd. 79, nr 3, 2019.

- [46] F. Ghanbari, M. Moradi ja F. Gohari, „Degradation of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous solutions using peroxymonosulfate/activated carbon/UV process via sulfate and hydroxyl radicals,” *Journal of Water Process Engineering*, kd. 9, pp. 22-28, 2016.
- [47] C. Le, J.-H. Wu, P. Li, X. Wang, N.-W. Zhu, P.-X. Wu ja B. Yang, „Decolorization of anthraquinone dye Reactive Blue 19 by the combination of persulfate and zero-valent iron,” *Water Science and technology*, kd. 64, nr 3, 2011.
- [48] D. D. Dionysiou, M. Černík, V. V. T. Padil, K. Gröbel, H. V. Lutze ja S. Waclawek, „Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review,” *Chemical Engineering journal*, kd. 330, pp. 44-62, 2017.
- [49] World Health organization, „Tramadol Update Review Report,” Geneva, 2014.
- [50] A. M. Helmenstine, „pH and pKa Relationship: The Henderson-Hasselbalch Equation,” ThoughtCo., 30 Jaanuar 2020. [Vörgumaterjal]. Available: <https://www.thoughtco.com/the-ph-and-pka-relationship-603643>. [Kasutatud 2 August 2021].
- [51] P. Tikker, N. Dulova, I. Kornev ja S. Preis, „Effects of persulfate and hydrogen peroxide on oxidation of oxalate by pulsed corona discharge,” *Chemical Engineering Journal*, kd. 411, 2021.