



Viti i XIV-të i Botimit, Nr. 2,

Dhjetor 2022

VLERËSIMI I PROCESIT TË DEGRADIMIT TË FENOLIT NË UJRA DUKE PËRDORUR PROCESSE TË AVANCUARA OKSIDIMI (AOP)

Aurel Nuro*, **Mustafa Isik****, **Alper Alver****, **Emine Basturk****, **Gokcenur Turgut****,
Bledar Murtaj*, **Kleva Shpati*****, **Aida Dama*****

*Departamenti i Kimisë, Fakulteti i Shkencave Natyrore, Universiteti i Tiranës

**Departamenti i Inxhinierisë së Mjedisit, Fakulteti i Inxhinierisë, Universiteti Aksaray, Turqi

***Departamenti i Farmacisë, Fakulteti i Shkencave Mjekësore, Albanian University

Përmbledhje

Objektivat: Ky studim prezanton të dhëna për analizat e fenolit në mostra uji dhe vlerësimin e shpejtësisë së degradimit të tij në mjedise të ndryshme duke përdorur agjentë oksidimi të ndryshëm. Fenoli është një komponim i zakonshëm sidomos në ujrat e derdhjeve urbane. Ky komponim edhe pse është produkt i metabolizmit të organizmave të gjallë përfshirë dhe njeriun, klasifikohet si një komponim toksik dhe i rrezikshëm. Një tjetër burim i rëndësishëm i fenileve janë industria, degradimi i komponimeve të ndryshme (pesticide, PCB, etj) dhe nga proceset e hidratimit të komponimeve të benzenit dhe derivateve të tyre. Proceset e degradimit të fenolit në ujra janë vërejtur duke përdorur agjentë natyralë (drita UV, oksigjeni i ajrit, etj) dhe agjentë oksidimi si peroksidi i hidrogjenit, acidet e ndryshme, katalizatorë apo agjentë oksidimi të ndryshëm. Kombinime të këtyre agjentëve oksidativë janë marrë në studim gjithashtu (1; 2; 3).

Metodat: Përcaktimi i përqëndrimit të fenolit gjatë proceseve të degradimit të tij, është realizuar me anë të teknikës së spektrofotometrisë UV-VIS. Fillimisht është ndërtuar kurba e absorbimit të fenolit në gjatësinë e valës 200 – 1100 nm. Gjatësia maksimale e absorbimit të fenolit u zgjodh në 273 nm. Pasi është ndërtuar kurba e kalibrimit për përcaktimin e fenolit janë bërë vlerësime të procesit të degradimit të fenolit në tre përqëndrime të ndryshme. Aparati i përdorur ishte Analytic Jena Specord 50+ (4; 5; 10; 15).

Konkluzione: Në këtë studim u vlerësua shpejtësia e degradimit të fenolit ndaj rrezatimit UV, oksigjenit të ajrit, katalizatorit TiO₂, peroksidit të hidrogjenit dhe mjedisit acid. Për fenolin në përqëndrime të ulëta u pa më efektive përdorimi i oksigjenit të ajrit ndërsa për fenolin në përqëndrime të larta më efektive ishte përdorimi i përzierjes të katalizatorit TiO₂ me rrezatimin UV dhe peroksidin e hidrogjenit (TiO₂/UV/H₂O₂). Kjo metodë mund të përdoret edhe në kushte reale për uljen e përqëndrimit të fenolit në ujrat e ndotura me komponime të grupit të fenoleve (6; 7; 9; 11).

Fjalë çelës: Fenoli, Proceset e degradimit, AOP, Analiza kimike, UV-VIS

**EVALUATION OF DEGRADATION PROCES FOR THE PHENOL IN WATER USING
ADVANCED OXIDATION PROCESESS (AOP)****Abstract**

Objective: This study presents data on the analysis of phenol in water samples and the evaluation of its degradation rate in different condition using different oxidizing agents. Phenol is a common compound in urban wastewater. Although this compound is a product of the metabolism of living organisms, including humans, it is classified as a toxic and dangerous compound. Another important source of phenyls is industry, the degradation of various compounds (pesticides, PCBs, etc.) and from the hydration processes of benzene and its derivatives. Degradation processes of phenol in water have been observed using natural agents (UV light, air oxygen, etc.) and oxidation agents such as hydrogen peroxide, acids, catalysts or different oxidation agents. Also, combinations of these oxidative agents have been studied (1; 2; 3).

Methods: The determination of the phenol concentrations during its degradation processes was carried out by using UV-VIS spectrophotometry technique. First was build the absorption curve of phenol at the wavelength of 200 – 1100 nm. The maximum absorption wavelength of phenol was chosen at 273 nm. After the calibration curve for the determination of phenol was built, the degradation process of it was evaluated at three different concentrations. The apparatus used was Analytic Jena Specord 50+ (4; 5).

Conclusion: In this study was evaluated the degradation rate of phenol using UV radiation, air oxygen, TiO₂ catalyst, hydrogen peroxide and acid conditions. For phenol at low concentrations, the use of oxygen from the air was found to be more effective, while for phenol at high concentrations, the most effective was the use of a mixture of TiO₂ catalyst with UV radiation and hydrogen peroxide (TiO₂/UV/H₂O₂). This method can also be used in real conditions to reduce the concentration of phenolic compounds in polluted waters (6; 7).

Keywords: Phenol, Degradation processes, AOP, Chemical analyses, UV-VIS

Hyrje

Fenoli është një komponim kimik relativisht i lirë prandaj ai gjen shumë përdorime në shkallë të vogël. Përdoret në industrinë farmaceutike, kozmetike, në industrinë e bojës në industrinë e aviacionit për heqjen e epoksidit, poliuretanit dhe veshjeve të tjera kimikisht rezistente [1; 2; 3; 5]. Përdorimet kryesore të fenolit me rreth dy të tretat e prodhimit të tij, përdoren në prodhimin e plastikave. Kondensimi i tij me aceton jep Bisphenol-A, një lëndë e parë kryesore për përfitim të polikarbonateve dhe epoksirezinaeve. Kondensimi i fenolit, alkilfenoleve ose difenoleve me aldehidin formik formojnë rrëshira fenolike, sic është Bakeliti. Hidrogjenizimi i pjesshëm i fenolit jep cikloheksanon, një lëndë e parë e prodhimit të najlonit. Detergjentët jojonikë prodhohen nga alkilimi i fenolit për të dhënë alkilfenolet, të cilat më pas i nënshtrohen etoksilimit [1; 2; 4]. Fenoli është gjithashtu një lëndë e parë për një numër të madh barnash, sic është aspirina, por ai përdoret edhe për prodhimin e shumë herbicideve dhe barnave farmaceutike [2; 4; 5; 8; 11]. Derivatet e fenolit janë përdorur në kozmetikë për përgatitjen e kremrave kundër diellit, [3; 6] ngjyrosjen e flokëve dhe preparateve për zbardhjen e lëkurës [3; 7]. Megjithatë, për shkak të shqetësimeve shëndetësore, fenoli është i ndaluar të përdoret në produktet kozmetike të Bashkimit Evropian dhe Kanadasë [2; 3; 5].

Fenoli përdoret si antiseptik në mjekësi. Përdorimi i tij nisi nga Joseph Lister që nga fillimi i

viteve 1900. Tretësira e përqëndruar e fenolit mund të përdoren në anestezinë lokale për procedurat e otologjisë, dhe si alternativë në anestezisë e përgjithshme ose anestezeve të tjera lokale. Gjithashtu ka cilësi hemostatike dhe antiseptike që e bëjnë atë ideal për këtë përdorim. Spërkatja me tretësirën 1.4% të fenolit si një përbërës aktiv, përdoret në mjekësi për të trajtuar dhimbjen e fytyrës. Ai është përbërës aktiv në disa analgjëzika orale [3; 4; 5; 9; 10].

Edhe pse fenoli është produkt i metabolizmit nga organizmat e gjallë ai është gjithashtu toksik për ta përfshirë dhe shëndetin e njeriut [11; 12]. Fenoli dhe avujt e tij janë gërryes për sytë, lëkurën dhe traktin respirator [6; 10]. Efekti i tij gërryes në lëkurë dhe mukozë është për shkak të një efekti degenerues të proteinave [5; 10]. Kontakti i përsëritur ose i zgjatur në lëkurë me fenolin mund të shkaktojë dermatit, apo edhe djegie të shkallës së dytë dhe të tretë [6; 12]. Thithja e avullit të fenolit mund të shkaktojë edemë të mushkërive [6; 11]. Mund të shkaktojë efekte të dëmshme në sistemin nervor qendror dhe në zemër, shkakton aritmi, konvulsione dhe koma. Ekspozimi afatgjatë ose i përsëritur mund të ketë efekte të dëmshme në mëlçi dhe veshka [6; 14]. Nuk ka asnjë provë që fenoli shkakton kancer te njerëzit. Përveç efekteve të tij hidrofobike, një mekanizëm tjetër për toksicitetin e fenolit mund të jetë formimi i radikaleve fenoksile [6; 11; 12]. LD50 për toksicitetin oral është më pak se 500 mg/kg për qentë, lepujt ose minjtë; doza minimale vdekjeprurëse për njerëzit është 140 mg/kg [5; 10]. Agjencia për Substancat Toksike dhe Regjistrin e Sëmundjeve (ATSDR), Departamenti Amerikan i Shëndetësisë dhe Shërbimeve Njerëzore deklaroi se doza fatale për fenolin është nga 1 deri në 32 g [6; 7]. Fenoli është gjithashtu një toksikant që prek aparatit riprodhues duke shkakuar rritjen e rrezikut të abortit dhe peshës së ulët të lindjes që tregojnë zhvillim të vonuar të fetusit [7; 10; 11].

Ndër ndotësit e ndryshëm që gjenden në mjedis, komponimet fenolike dhe polifenolike i përkasin përbërjeve organike të shpërndara gjerësisht në mjedis, duke përfshirë ujërat e zeza dhe ujërat natyrore mjedisore [8]. Komponimet fenolike janë ndër kimikatet më problematike të mjedisit, kjo për shkak të tendencës së tyre për të qëndruar në mjedis për një periudhë të gjatë kohore dhe efekteve toksike që paraqesin. Burimet kryesore të fenolit në mjedis janë nga prodhimi i letres, bujqësia, farmaceutika, industria petrokimike, përpunimi i qymyrit ose mbetjet komunale [9]. Ndotësit fenolik përfshijnë gjithashtu derivate me grupe klor, brom, nitro dhe grupe alkilike. Për shkak të toksicitetit dhe qëndrueshmërisë së tyre në mjedis, këto përbërje fenolike konsiderohen si ndotës prioritarë dhe shfaqen në listën e substancave të rrezikshme të Agjencisë Amerikane për Mbrojtjen e Mjedisit (EPA). Shkarkimi i këtyre komponimeve pa trajtim mund të çojë në rreziqe serioze shëndetësore për njerëzit, kafshët dhe sistemet ujore. Organet rregullatore ndërkombëtare kanë vendosur kufizime për nivelet e fenoleve për mjedis. Për shembull, EPA ka vendosur një standard të pastërtisë së ujit më pak se 1 ppb për ujrat sipërfaqësore për fenolin [10]. Nivelet e toksicitetit zakonisht janë në intervalin 9-25 mg/L si për njerëzit ashtu edhe për organizmat ujore [4]. Në mënyrë të ngjashme, fenolet dhe bisfenolet përdoren gjerësisht në spitale dhe shtëpi si dezinfektues. Ato përdoren gjithashtu në industrinë e kozmetikës, lëkurës, tekstilit dhe letres. Gama e gjerë e aplikimit të këtyre përbërjeve shkakton praninë e tyre në mjedisit si në ujërat sipërfaqësore, llumrat e ujërave të zeza dhe në sedimentet detare. Është raportuar se ekspozimi i këtyre komponimeve ndikon në sistemin endokrin, duke shfaqur aktivitet estrogenik [11].

Problematikat mjedisore dhe shëndetësore që shkaktojnë fenolet dhe derivatet e tij sidomos ato që kanë klor (p.sh. pentaklorfenoli përdoret si antiseptik për të vrarë mikroorganizmat), me brom, me grupe nitro janë të zakonshme në ujrat sipërfaqësore, në ujrat urbane dhe shkarkimet industriale [2; 4; 6; 7; 9]. Për uljen e përqëndrimit të këtyre ndotësve në mjedis në praktikë realizohen trajtime fizike (rrezatim me UV), fiziko-kimike (filtrim, adsorbim) dhe kimike të cilat mundësojnë uljen e përqëndrimit të tyre në nivele jo të dëmshme. Grupi kryesor i këtyre teknikave bazohet në trajtime kimike me agjentë të ndryshëm oksidimi (AOP). Agjentët oksidues të përdorur në oksidimin e shpejtë të ndotësve organikë janë të shumtë. Gjithashtu ka shumë metoda analitike për përcaktimin e fenolit dhe derivateve të tij në ujërat natyrore dhe ujërat e zeza. Më të përdorurat janë kromatografia e gaztë, kromatografia e lëngët me performancë të lartë, LC-MS/MS etj. Gjithashtu, ato janë të pamjaftueshme për analiza rutinë. Ende nevojitet

një mekanizëm i ri për të ofruar informacione monitoruese të synuara me cilësi të lartë mbi përqendrimin e fenolit në ujra prandaj në studimin tonë po ofrojmë teknikën e spektrofotometrisë UV-VIS si një teknikë me kosto të ultë, efikase dhe lehtësisht e aplikueshme për përcaktimin e fenolit në ujra [10; 11; 15].

Metodika

Reagentët

Reaktivët e përdorur në këtë studim ishin: Fenoli, Metanoli, Acetoni, Peroksid hidrogjeni, Acidi sulfurik, Acidi acetik, Dioksid titani dhe Acidi trifluoracetik. Të gjithë reaktivët ishin me pastërti të lartë dhe ishin të përshtatshëm për metodat instrumentale të analizave gjurmë. Reaktivët janë siguruar nga Sigma Aldrich. Uji i bidistiluar u përdor për përgatitjen e të gjithë tretësirave standarte të punës në laborator.

Tretësirat standarde të fenoleve

1.0 gram fenol u peshua në peshore analitike dhe u trajtua në mënyrë analitike në një ballon me vëllim 1000 ml. U shtua ujë i bi-distiluar deri në shenjë. Kjo tretësirë stok (1000 ppm) u përdor për të përgatitur tretësirat e punës 500 ppm, 250 ppm, 100 ppm 50 ppm, 25 ppm, 10 ppm, 5 ppm, 2.5 ppm dhe 1 ppm. Këto tretësira u përdorën për të përgatitur kurbat e kalibrimit për secilin nga analitët e marrë në studim. Tretësira stok dhe tretësirat standarte u ruajtën në frigoriferator në +4°C [3; 4; 5; 6; 11; 12].

Spektri i absorbimit UV-VIS të fenolit

Për të gjetur gjatësinë maksimale të absorbimit për fenolin në tretësirë ujore fillimisht u ndërta spektri i absorbimit për tretësirën e fenolit me përqendrim 25 ppm. Për këtë qëllim u përdor aparat i Analytic Jena Specord 50+. Për të marrë spektrin, matja u realizua nga gjatësia e valës 200 nm deri në gjatësinë e valës 1100 nm në kyveta kuarci me gjatësi 10 mm. Matjet u bënë për cdo 1 nm me shpejtësi skanimi 0.1 sekondë. Gjithashtu, për të shmangur absorbimin e tretësit u përdor si provë e bardhë ujë i bi-distiluar dhe si mostër referuese tretësira 1 ppm e fenolit që është dhe Limiti i Dedektimit të fenolit me këtë metodë. Matjet u realizuan në mënyrë automatike pasi pajisja është e pajisur me autosampler. Soft-ueri i aparatit ka bërë në mënyrë automatike zbritjen e absorbimit të tretësit për të fituar të pastër kurbën e absorbimit të fenolit [3; 4; 5; 6; 11; 12]. Gjatësia maksimale e absorbimit për fenolin u zgjodh 273 nm (Figura 1).

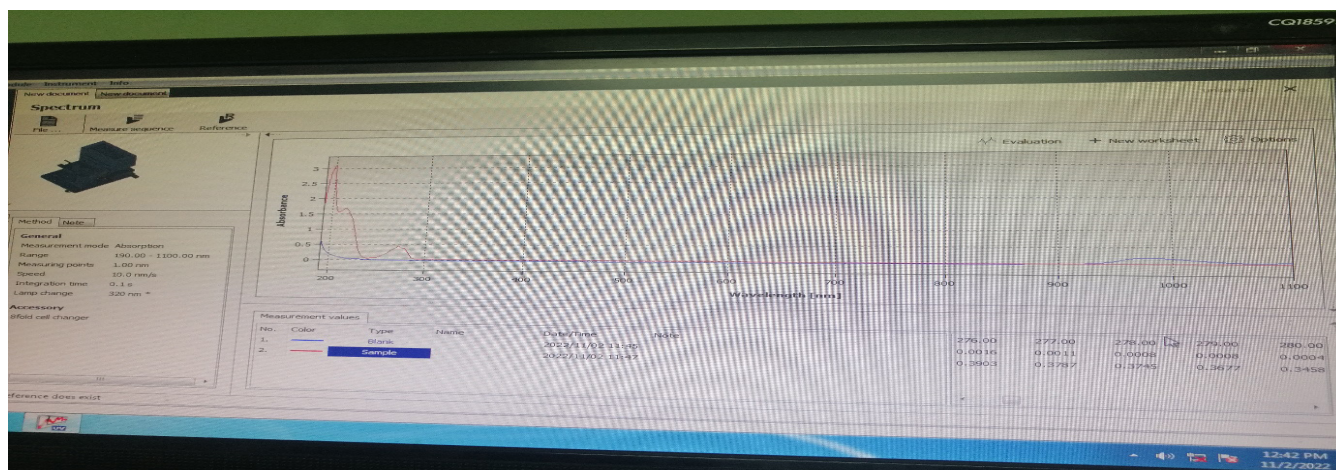


Figura 1. Aparati UV-VIS dhe spektri i absorbimit për tretësirën e fenolit ku është zgjedhur si maksimum i absorbimit të tij $\lambda_{max} = 273 \text{ nm}$

Ndërtimi i kurbës së kalibrimit për fenolin

Në aparatit e spektrofotometrit Analytic Jena Specord 50+ fillimisht zgjidhet gjatësia e valës 273 nm dhe më pas bëhet zerimi i aparatit duke përdorur ujin e bi-distiluar (tretësin e pastër). Maten absorbancat për serinë e tretësirave kalibruese me përqëndrim 1 ppm, 2.5 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 250 ppm dhe 500 ppm (sipas rradhës rritëse të tyre). Me absorbancat e matura ndërtohet kurba e kalibrimit për fenolin. Kjo kurbë do të shërbejë për analizën sasiore të fenolit në ujë. Absorbimet për tretësit me përqëndrim 250 dhe 500 ppm nuk u morrën në konsideratë pasi ato ishin jashtë zonës lineare të matjes. Nga këto të dhëna u përcaktua LOD = 0.85 ppm dhe LOQ = 2.55 ppm për fenolin me metodën e UV-VIS [3; 4; 5; 6; 11; 12].

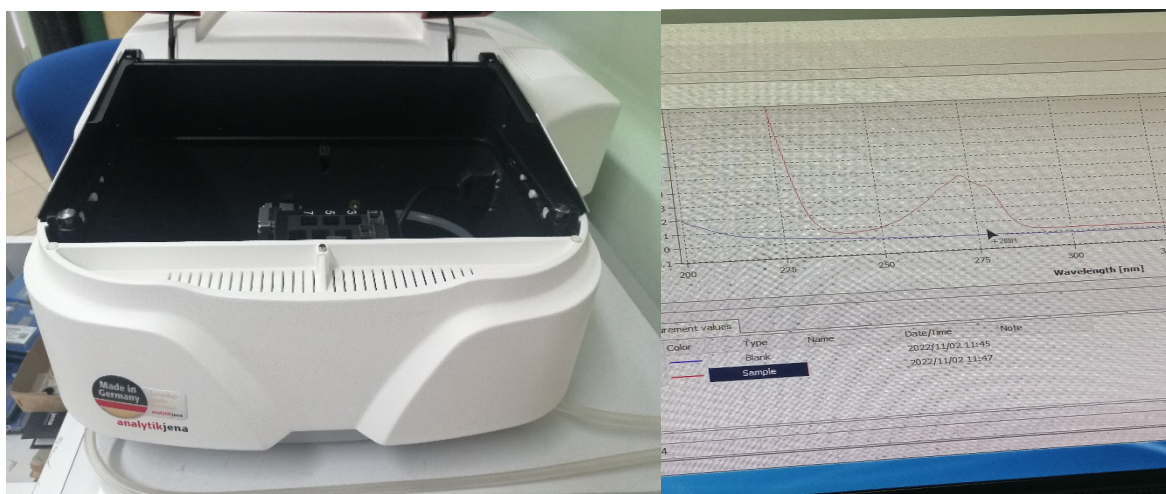


Figura 2. Kurba e kalibrimit për fenolin në gjatësinë e valës $\lambda_{max} = 273 \text{ nm}$

Degradimi fotokimik i fenolit me anë të rrezatimit UV

Fillimisht pregatiten në 3 ballona të ndryshme me vëllim 500 ml tre tretësira me përqëndrime 2.5 ppm, 10 ppm dhe 50 ppm. Në tre Elenmayera me vëllim 200 ml e të pajisura me tapë zmerile merren 150 ml nga secili ballon. Pregatiten 3 sete me Elenmayera (gjithësej 9 copë) nga të cilët 3 prej tyre (nga një për secilin përqëndrim) shërbejnë si blank (provë e bardhë), 3 vendosen nën rrezatimin UV solar dhe 3 në një dhomë të errët. Bëhen matjet e absorbancës në ditë të ndryshme për të vërejtur ndikimin e rrezatimit UV në degradimin e fenolit. Matjet janë realizuar në të njëjtin aparat, në gjatësinë e valës 273 nm, për 35 ditë rresht.

Trajtimi i fenolit me ajër

Në 7 beкера të hapur me vëllim 100 ml merren nga 50 ml tretësirë ujore e fenolit me përqëndrime 1 ppm, 2.5 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm dhe 100 ppm. Gotat e fenolit qëndrojnë të hapura dhe tunden herë pas here në mënyrë që fenoli të bjerë në kontakt me ajrin. Matjet janë realizuar në të njëjtin aparat, në gjatësinë e valës 273 nm, për 35 ditë rresht.

Aurel Nuro, Mustafa Isik, Alper Alver, Emine Basturk, Gokcenur Turgut,
Bledar Murtaj, Kleva Shpati, Aida Dama

Degradimi i fenolit me acide, agjentë oksidues dhe rrezatimin UV

Fillimisht përgatiten në 3 ballona të ndryshme me vëllim 500 ml tre tretësira me përqëndrime 2.5 ppm, 10 ppm dhe 50 ppm. Në tre Elenmayera me vëllim 200 ml e të pajisura me tapë zmerile merren 120 ml nga secili ballon. Përgatiten 4 sete me Elenmayera (gjithësej 12 copë) nga të cilët 3 prej tyre (nga një për secilin përqëndrim) shërbejnë si blank (provë e bardhë), në 3 prej tyre shtohet nga 1 ml H₂SO₄ e përqëndruar (Ph = 5.2), në 3 prej tyre shtohen nga 2 ml H₂O₂ 33% dhe në 3 Elenmayera shtohet përzierja e 1 ml H₂SO₄ dhe 2 ml H₂O₂. Të gjitha enët ekspozohen në rrezatimin UV solar. Bëhen matjet e absorbancës në ditë të ndryshme për të vërejtur ndikimin e acidit, agjentit oksidues dhe të përbashkët të tyre në degradimin e fenolit. Matjet janë realizuar në të njëjtin aparat, në gjatësinë e valës 273 nm, për 35 ditë rresht.

Degradimi i fenolit në prani të katalizatorëve, agjentëve oksidues dhe rrezatimit UV

Fillimisht përgatiten në 3 ballona të ndryshme me vëllim 500 ml tre tretësira me përqëndrime 2.5 ppm, 10 ppm dhe 50 ppm. Në tre Elenmayera me vëllim 200 ml e të pajisura me tapë zmerile merren 120 ml nga secili ballon. Përgatiten 4 sete me Elenmayera (gjithësej 12 copë) nga të cilët 3 prej tyre (nga një për secilin përqëndrim) shërbejnë si blank (provë e bardhë), në 3 shtohen 2.5 g TiO₂, në 3 prej tyre shtohen 2.5 g TiO₂ dhe 2 ml H₂O₂ (ekspozohen në dritën UV) dhe në 3 prej tyre shtohen 2.5 g TiO₂ dhe 2 ml H₂O₂ (mbahen në errësirë). Bëhen matjet e absorbancës në ditë të ndryshme për të vërejtur ndikimin e katalizatorit, agjentit oksidues dhe rrezatimit UV në degradimin e fenolit. Matjet janë realizuar në të njëjtin aparat, në gjatësinë e valës 273 nm, për 35 ditë rresht.

Rezultate

Në këtë studim janë marrë në konsideratë agjentë të ndryshëm të mundshëm që përshpejtojnë procesin e degradimit të fenolit sic është rrezatimi UV, acidi sulfurik, peroksidi i hidrogjenit, dioksidi i titanit. Janë vlerësuar gjithashtu dhe kombinime të ndryshme të këtyre agjentëve. Në Tabelën 1 tregohen përqëndrimet e tretësirave të fenolit me përqëndrim 2.5 ppm, 10 ppm dhe 50 ppm për 35 ditë rresht ku është vërejtur ndikimi i rrezatimit UV në procesin e degradimit të tij. Matjet janë realizuar me anë të teknikës UV-VIS në gjatësinë e valës 273 nm.

Tabela 1. Përqëndrimi i fenolit gjatë degradimit fotokimik me anë të rrezatimit UV

Përqëndrimi i fenolit	Prova e bardhë			Në errësirë			Në dritën UV		
	2.5 ppm	10 ppm	50 ppm	2.5 ppm	10 ppm	50 ppm	2.5 ppm	10 ppm	50 ppm
Dita 0	2.46	9.91	48.94	2.48	9.90	48.94	2.45	9.84	48.22
Dita 1	2.41	9.74	46.87	2.47	9.84	47.21	2.40	9.76	47.15
Dita 3	2.35	9.56	46.11	2.38	9.75	46.28	2.37	9.71	46.22
Dita 5	2.21	9.21	44.57	2.31	9.70	44.51	2.29	9.61	44.84
Dita 6	2.21	9.05	43.15	2.25	9.58	43.11	2.21	9.40	43.05
Dita 7	2.19	8.92	42.67	2.19	9.31	42.55	2.19	9.03	42.30
Dita 10	2.12	8.73	42.08	1.85	8.44	42.11	2.15	8.43	41.96
Dita 14	2.03	8.54	41.21	1.78	7.89	41.36	2.05	7.91	41.18
Dita 21	1.98	8.21	41.02	1.74	7.22	39.95	1.98	7.35	39.24
Dita 26	1.93	8.02	39.88	1.72	7.03	38.48	1.91	6.97	38.15
Dita 30	1.89	7.81	39.54	1.71	6.71	37.66	1.84	9.54	37.44
Dita 35	1.84	7.06	39.24	1.68	6.54	37.81	1.70	6.27	36.26

Aurel Nuro, Mustafa Isik, Alper Alver, Emine Basturk, Gokcenur Turgut,

Bledar Murtaj, Kleva Shpati, Aida Dama

Në Tabelën 2 janë dhënë përqëndrimet e tretësirave të fenolit me përqëndrim 1 ppm, 2.5 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 25 ppm, 50 ppm dhe 100 ppm për 35 ditë rresht ku është vërejtur ndikimi i oksigjenit të ajrit në procesin e degradimit të tij. Matjet e tretësirave ujore të fenolit janë realizuar me aparatën UV-VIS në gjatësinë e valës 273 nm.

Tabela 2. Përqëndrimi i fenolit për të vërejtur ndikimin e oksigjenit të ajrit në degradimin e tij

Përqëndrimi i fenolit	1 ppm	2.5 ppm	5 ppm	10 ppm	25 ppm	50 ppm	100 ppm
Dita 0	0.94	2.51	4.87	9.85	24.68	48.64	98.55
Dita 3	0	1.35	3.86	8.26	22.60	45.24	89.32
Dita 6	0	0.75	2.72	6.87	20.39	42.83	80.15
Dita 10	0	0	1.24	4.98	18.14	38.16	71.06
Dita 15	0	0	0.65	3.64	14.38	31.28	63.54
Dita 20	0	0	0	1.59	8.64	25.66	54.26
Dita 25	0	0	0	0.65	5.05	19.37	42.58
Dita 27	0	0	0	0	3.13	14.46	35.11
Dita 30	0	0	0	0	1.16	9.34	29.37
Dita 35	0	0	0	0	0	5.25	22.36

Në Tabelën 3 janë dhënë përqëndrimet e tretësirave të fenolit me përqëndrim 2.5 ppm, 10 ppm dhe 50 ppm për 35 ditë rresht ku është vërejtur ndikimi i acidit sulfurik (Ph = 5.2), peroksideit të hidrogjenit si agjent oksidues në prani të rrezatimit UV. Janë vlerësuar kombinimet e agjentëve të mundshëm që përshejtojnë proceset e degradimit të fenolit që ishin: H₂SO₄/UV; H₂O₂/UV dhe H₂SO₄/H₂O₂/UV. Matjet u realizuan me aparatën UV-VIS në gjatësinë e valës 273 nm.

Në Tabelën 4 janë dhënë përqëndrimet e tretësirave të fenolit me përqëndrim 2.5 ppm, 10 ppm dhe 50 ppm për 35 ditë rresht ku është vërejtur ndikimi i katalizatorit TiO₂, peroksideit të hidrogjenit si agjent oksidues në dhe pa prani të rrezatimit UV. Janë vlerësuar kombinimet e agjentëve të mundshëm që përshejtojnë proceset e degradimit të fenolit që ishin: TiO₂/UV; H₂O₂/UV dhe TiO₂/H₂O₂/UV. Të dhënat janë marrë me aparatën UV-VIS në gjatësinë e valës 273 nm.

Tabela 3. Përqëndrimi i fenolit pas veprimit të acidit, agjentit oksidues dhe në prani të rrezatimit UV

Përqëndrimi i fenolit	Prova e bardhë			100ml + 1 ml H ₂ SO ₄			100ml + 2 ml H ₂ O ₂			100ml + 1 ml H ₂ SO ₄ /2 ml H ₂ O ₂		
	2.5 ppm	10 ppm	50 ppm	2.5 ppm	10 ppm	50 ppm	2.5 ppm	10 ppm	50 ppm	2.5 ppm	10 ppm	50 ppm
Dita 0	2.46	9.91	48.94	2.52	9.86	48.69	2.48	9.86	47.39	2.45	9.77	48.83
Dita 1	2.41	9.74	46.87	2.44	9.74	47.11	2.42	9.71	46.84	2.26	9.03	47.12
Dita 2	2.36	9.56	46.11	2.41	9.57	46.51	2.31	9.25	44.26	2.05	8.25	45.26
Dita 5	2.30	9.21	44.57	2.36	9.16	44.67	2.26	8.24	42.35	1.88	7.56	42.55
Dita 7	2.21	9.05	43.15	2.28	8.94	42.35	2.10	7.25	40.06	1.61	6.38	39.24
Dita 10	2.21	8.92	42.67	2.19	8.66	39.54	1.98	6.38	38.76	1.45	5.88	36.54
Dita 12	2.19	8.73	42.08	2.14	8.04	38.06	1.74	5.94	37.54	1.28	5.59	35.49
Dita 17	2.12	8.54	41.21	2.06	7.84	36.22	1.28	5.16	36.29	1.15	4.26	34.24
Dita 21	2.03	8.21	41.02	1.95	7.51	35.13	1.12	4.46	35.59	1.06	3.14	33.68
Dita 26	1.98	8.02	39.88	1.78	7.16	34.57	0.97	4.05	33.48	0.94	2.03	32.15
Dita 30	1.93	7.81	39.54	1.12	7.01	33.44	0.84	3.68	32.29	0.68	1.22	30.98
Dita 35	1.89	7.06	39.24	0.75	6.82	32.26	0.66	3.21	31.25	0	0.87	29.63

Aurel Nuro, Mustafa Isik, Alper Alver, Emine Basturk, Gokcenur Turgut,
Bledar Murtagj, Kleva Shpati, Aida Dama

Tabela 4. Përqëndrimi i fenolit nën veprimin e katalizatorit, agjentit oksidues dhe rrezatimit UV

Përqëndrimi i fenolit	Prova e bardhë			TiO2 (2g)			TiO2 (2g)+2 ml H2O2 në dritën UV			TiO2 (2g)+2 ml H2O2 në errësirë		
	2.5 ppm	10 ppm	50 ppm	2.5 ppm	10 ppm	50 ppm	2.5 ppm	10 ppm	50 ppm	2.5 ppm	10 ppm	50 ppm
Dita 0	2.46	9.91	48.94	2.48	9.94	51.16	2.56	9.97	50.39	2.55	10.05	51.22
Dita 1	2.41	9.74	46.87	2.40	9.56	50.28	2.44	9.54	48.92	2.40	9.54	50.02
Dita 3	2.36	9.56	46.11	2.33	9.23	49.16	2.35	8.96	47.53	2.21	8.16	48.67
Dita 5	2.30	9.21	44.57	2.26	9.04	47.38	2.11	8.11	43.26	2.03	7.54	46.38
Dita 7	2.21	9.05	43.15	2.19	8.82	46.38	1.80	7.16	40.22	1.92	6.88	42.33
Dita 10	2.21	8.92	42.67	2.17	8.62	45.64	1.69	6.18	33.68	1.73	5.56	38.16
Dita 14	2.19	8.73	42.08	2.16	8.13	45.26	1.58	5.49	26.84	1.54	4.75	33.68
Dita 18	2.12	8.54	41.21	2.15	8.02	44.85	1.29	4.67	22.28	1.39	3.95	30.74
Dita 21	2.03	8.21	41.02	2.08	7.84	43.15	1.18	3.44	20.68	1.25	3.11	28.19
Dita 26	1.98	8.02	39.88	2.01	7.66	42.16	0.95	2.15	18.95	1.19	1.58	26.45
Dita 30	1.93	7.81	39.54	1.94	7.29	39.08	0.67	1.68	17.48	0.75	0.87	25.31
Dita 35	1.89	7.06	39.24	1.85	7.11	38.94	0	1.26	16.54	0	0	24.16

Diskutime

Në këtë studim është vlerësuar procesi i degradimit të fenolit në matrica ujore. Fenoli është një nga komponimet më të zakonshme të ujrave sipërfaqësore, ujrave urbane dhe shkarkimeve industriale. Ai gjen përdorime të shumta në industri, fitohet nga metabolizmat e gjallesave, fitohet nga degradimi i komponimeve të tjera, nga industria e nxjerrjes përpunimit të naftës, nga minierat, etj. Ky komponim është i qëndrueshëm në mjedis dhe gjithashtu paraqet toksicitet që e bën atë të rrezikshëm dhe që kërkon vëmendje në lidhje me evidentimin e niveleve të tij në ekosisteme natyrore. Ka shumë metoda të propozuara për përcaktimin e fenolit në ujra por metoda UV-VIS mbetet një nga më të përdorurat sepse ajo është një teknikë e lirë, ka përsëritshmëri dhe riprodhueshmëri të mirë dhe gjithashtu përdorimi i saj është i thjeshtë nga analisti. Në këtë studim ku vlerësohet procesi i degradimit të fenolit janë marrë në konsideratë agjentë të ndryshëm të mundshëm që përshpejtojnë procesin e degradimit të fenolit sic është rrezatimi UV, acidi sulfurik, peroksidi i hidrogjenit, dioksidi i titanit. Janë vlerësuar gjithashtu dhe kombinime të ndryshme të këtyre agjentëve.

Në eksperimentin ku është vërejtur ndikimi i rrezatimit UV në procesin e degradimit të tij shihet që procesi i degradimit të fenolit ndodh më shpejt në rrezatimin solar UV krahasuar me ambientin ku mungon ky rrezatim. Megjithatë mund të themi se intensiteti i rrezatimit diellor nuk është i mjaftueshëm për një degradim të plotë fotokimik të fenolit sidomos në përqëndrime të larta të tij. Për 35 ditë është vërejtur një ulje e përqëndrimit të fenolit nga 30-40% si në errësirë dhe në rrezatimin UV. Në praktikë që UV të jetë më efektive duhet që fenoli të vendoset nën rrezatim UV më intensiv dhe në kohëzgjatje më të madhe se ai që prodhon rrezatimi diellor gjatë një dite.

Në eksperimentin ku është vërejtur ndikimi i oksigjenit të ajrit në procesin e degradimit të fenolit vihet re se oksigjeni i ajrit është shumë efektiv për degradimin e fenolit në përqëndrime të ulëta. Vihet re se fenoli është degraduar plotësisht ditën e tretë kur përqëndrimi i tij është 1 ppm, ditën e 10 kur fenoli është në përqëndrim 2.5 ppm, ditën e 15 kur përqëndrimi i fenolit është 5 ppm. Kur përqëndrimi i fenolit është i lartë kërkohet një reagim në kohë më të gjatë bashkëveprimi. Trajtimi me oksigjen (ajër) është një teknikë e lirë dhe jo e dëmshme për mikro-organizmat duke e bërë lehtësisht të aplikueshme edhe në praktikë.

Në eksperimentin ku është vërejtur ndikimi i acidit sulfurik ($\text{Ph} = 5.2$), peroksidit të hidrogjenit si agjent oksidues dhe rrezatimi UV janë vlerësuar ndikimet e kombinimeve të tyre që ishin: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{UV}$; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ dhe $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Ndikimet e acidit sulfurik dhe peroksidit të hidrogjenit nuk ishin shumë efektive kur ato veprojnë në mënyrë të vecantë nga njëri-tjetri. Procesi i degradimit të fenolit rritet ndjeshëm në përzierjen e tyre duke arritur nga 50% në përqëndrime të larta deri në 100% në përqëndrime të ulëta dhe të moderuara. Përzierja e reaktivëve $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ është një përzierje oksiduese efektive e cila gjen përdorime dhe në praktikë. Elementi i vetëm negativ i saj është se nuk mund të përdoren sasi më të mëdha të këtyre agjentëve sepse ata kthehen në toksikë për organizmat e gjallë.

Në eksperimentin ku është vërejtur ndikimi i katalizatorit TiO_2 , peroksideit të hidrogjenit si agjent oksidues në dhe pa prani të rrezatimit UV janë vlerësuar kombinimet e agjentëve të mundshëm që përshejtojnë proceset e degradimit të fenolit që ishin: TiO_2/UV ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ dhe $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Ndikimi i katalizatorit TiO_2 nuk ishte efektiv kur ai vepronte i vetëm por ishte më efektiv kur vepronte së bashku me peroksidin e hidrogjenit në prani të rrezatimit UV. Degradimi i fenolit shkon nga 100% tek përqëndrimet e ulta dhe të moderuara të fenolit deri në 55% për përqëndrimet e larta të tij në harkun kohor të 35 ditëve. Kjo teknikë është më e mirë për tu përdorur në praktikë sepse TiO_2 nuk shkakton probleme me organizmat e gjallë edhe në sasi më të mëdha por kujdes do treguar me sasi të peroksidit të hidrogjenit të cilat mund të jenë më toksike për organizmat e gjalla.

Konkluzione

Qëllimi i studimit është vlerësimi i procesi i degradimit të fenolit në matrica ujore. Fenoli është një nga komponimet më të zakonshme të ujrave sipërfaqësore, ujrave urbane dhe shkarkimeve industriale. Ky komponim është i qëndrueshëm në mjedis për një kohë të gjatë dhe gjithashtu është toksik për organizmat e gjallë dhe mjedisin. Ka shumë metoda të propozuara për përcaktimin e fenolit në ujra por metoda UV-VIS mbetet një nga më të përdorurat. Në këtë studim u vlerësua procesi i degradimit të fenolit ku janë marrë në konsideratë agjentë të ndryshëm të mundshëm që përshejtojnë procesin e degradimit të fenolit sic është rrezatimi UV, acidi sulfurik, peroksidi i hidrogjenit, dioksidi i titanit. Janë vlerësuar gjithashtu dhe kombinime të ndryshme të këtyre agjentëve. Nga eksperimentet e realizuara nxjerrim si përfundim që degradimi i fenolit ndodh më shpejt në rrezatimin solar UV krahasuar me ambientin ku mungon ky rrezatim. Megjithatë në praktikë kjo ka vlerë vetëm për përqëndrime të ulëta të fenolit. Shpejtësia e degradimit mund të rritet në intensitet më të lartë të rrezatimit UV. Prania e oksigjenit të ajrit është shumë efektive në degradimin e fenolit në përqëndrime të ulëta por në përqëndrime të larta kërkon kohë më të gjatë. Kjo metodë është një teknikë e lirë dhe jo e dëmshme për mikro-organizmat duke e bërë lehtësisht të aplikueshme edhe në praktikë. Përzierja e reaktivëve $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ është një përzierje oksiduese efektive e cila gjen përdorime dhe në praktikë. Elementi i vetëm negativ i saj është se nuk mund të përdoren sasi më të mëdha të këtyre agjentëve sepse ata kthehen në toksikë për organizmat e gjallë. Ndikimi i përzierjes $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ishte më efektivja ndër agjentët e oksidimit të përdorur. Kjo teknikë është më e mirë për tu përdorur në praktikë sepse TiO_2 nuk shkakton probleme me organizmat e gjallë edhe në sasi më të mëdha por kujdes do treguar me sasi të peroksidit të hidrogjenit të cilat mund të jenë më toksike për organizmat e gjalla. Procesi i degradimit të fenolit paraqet interes praktik sidomos në impjantet e trajtimit të ujrave në të cilët këta ndotës shkaktojnë probleme mjedisore. Gjithashtu, sygjerojmë që të punohet më tej për rritjen e performancës analitike duke përdorur teknika më moderne analitike të identifikimit dhe kuantifikimit të fenolit dhe derivateve të tij në ujrat sipërfaqësore.

References

- [1] Akl M. A., Dawy M. B. and Serage A. (2014) Efficient removal of phenol from water samples using sugarcane bagasse based activated carbon. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques* Doi: 10.4172/2155-9872.1000189.
- [2] Bevilaqua J., Commarota, M. and Freire, D. (2002) Phenol removal through combined biological and enzymatic treatments. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 19, pp. 151–158
- [3] Möder M., Schrader S., Franck U. and Popp P. (1997) Determination of phenolic compounds in waste water by solid-phase micro extraction. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 357, pp. 326–332
- [4] Sun R, Wang Y, Ni Y, Kokot S (2014) Spectrophotometric analysis of phenols, which involves a hemin–graphene hybrid nanoparticles with peroxidase-like activity. *Journal of hazardous materials* 266: 60-67.
- [5] Wilberg K. D. Q., Nunes D. G. and Rubio J. (2000) Removal of phenol by enzymatic oxidation and flotation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 17, pp. 907–914
- [6] Shesterenko Y. A., Sevast'yanov O. and Romanovskaya I. (2012) Removal of phenols from aqueous solutions using tyrosinase immobilized on polymer carriers and inorganic coagulants. *Journal of Water Chemistry and Technology* 34, pp. 107–111
- [7] Khaled F. and Mossallam (2009) Peroxidase catalyzed the removal of phenol from synthetic waste water. *Thirteenth International Water Technology Conference, IWTC*, pp. 363–376
- [8] Kazemi P, Mohammad P, Alireza B, Toraj M, Omid B (2014) Stability and extraction study of phenolic wastewater treatment by supported liquid membrane using tributyl phosphate and sesame oil as liquid membrane. *Chemical engineering research and design* 92(2): 375-383
- [9] Olak M, Marta G, Jacek SM (2012) Phenolic compounds in the environment-occurrence and effect on living organisms. *Proceedings of ECOpole*, pp. 355–363
- [10] Monasterio RP, Ariel RF, María FS (2014) Matrix solid-phase dispersion: a simple and fast technique for the determination of phenolic compounds in olive oil by liquid chromatography. *Analytical Methods* 6(22): 8986-8995
- [11] Liu J, Hua H, Sheng Z, Xichun S, Dulin Y (2016) Electro-chemical Simultaneously Determination of Phenol and o-Cresol in Water Based on ZnO Nanosheets. *Int J Electrochem Sci* 11: 3921-3930
- [12] EPA Method 528 (2000) Determination of phenols in drinking water by solid phase extraction and capillary column gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)
- [13] Rahmani A. R., Shabanloo A., Mehralipour J., Fazlzadeh M. and Poureshgh Y. (2015) Degradation of phenol in aqueous solutions using electro-Fenton process. *Research Journal of Environmental Sciences* 9, p. 332
- [14] Maria D. V.-O., Javier M. O.-P. and Antonio M.-F. (2016) Equilibrium studies on phenol removal from industrial wastewater through polymeric resins. *Chemical Engineering Transactions*, pp. 253–258
- [15] Marcos S. H. (2017) *Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications*, Published by InTechOpen, ISBN: 978-953-51-2958-5