



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Lauryna Dabašinskaitė

BIOPOLIMERO PLUOŠTO SORBCINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas

lekt. dr. Edvinas Krugly

KAUNAS, 2017

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
APLINKOSAUGOS TECHNOLOGIJOS KATEDRA

BIOPOLIMERO PLUOŠTO SORBCINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Baigiamasis magistro projektas

Aplinkosaugos inžinerija (kodas 612H17001)

Vadovas

lekt. dr. Edvinas Krugly

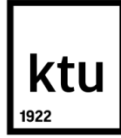
Recenzentas

doc. dr. D. Jankūnaitė

Projektą atliko

Lauryna Dabašinskaitė

KAUNAS, 2017



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

.....
(Fakultetas)

.....
(Studento vardas, pavardė)

.....
(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Biopolimero pluošto sorbcinių savybių tyrimas“
AKADEMINIO SAŽINGUMO DEKLARACIJA

20 ____ m. _____ d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Laurynos Dabašinskaitės**, baigiamasis projektas tema „Biopolimero pluošto sorbcinių savybių tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Dabašinskaitė, L. Biopolimero pluošto sorbcinių savybių tyrimas. Magistro baigiamasis projektas/ vadovas lekt. dr. Edvinas Krugly; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: bendroji inžinerija, technologijos mokslai

Reikšminiai žodžiai: elektroverpimas, biopolimeras, adsorbcija, ozonavimas

Kaunas, 2017. 69 p.

SANTRAUKA

Baigiamajame magistro projekte, tiriamas elektroverpimo metodo taikymas pasirinkto biopolimero (polikaprolaktono) pluošto gamybai ir pagaminto pluošto pritaikymas diklofenako adsorbcijai iš vandens.

Šiuo metu vis didėja susirūpinimas dėl medikamentų patekimo į vandenį ir jų poveikio įvairiems organizmams. Net ir mažos medikamentų koncentracijos vandenyje gali padaryti daug žalos žmonėms, bei vandens organizmams. Įvairių pluoštų taikymas nėra naujiena mėginant sorbuoti vaistus iš vandens. Dažniausiai buvo taikomi sorbentai pagaminti iš natūralių pluoštų. Siekiant pagerinti sorbavimo efektyvumą pradėta ieškoti sintetinių alternatyvų. Tokia alternatyva gali tapti elektriniu verpimu pagaminti pluoštai. Jų paviršiaus plotas ir porėtumas yra žymiai didesnis, lyginant su iki šiol naudojamais sorbentais. Verpimui naudojant bioskaidžius polimerus išvengtume atliekų išsiskyrimo į aplinką problemos. Tinkamai modifikavus pluoštų paviršių atsiranda galimybė juos pritaikyti medikamentų šalinimui iš vandens.

Tiriamajame projekte aprašomas tirpiklinio elektroverpimo metodo optimaliausių sąlygų parinkimas, siekiant pagaminti tolygių ir nenutrūkstamų gijų polikaprolaktono pluoštą. Stebima keičiamų parametrų įtaka pluošto gijų storiui. Pluoštų morfologija tirama analizuojant mėginius optiniu mikroskopu. Sorbcijos tyrimui parenkami tolygiausios struktūros pluoštai su mažiausiu ir didžiausiu nustatyto gijų storiu. 20 - 50 mg svorio pluošto mėginiai ozonuojami nuo 10 iki 90 min. Modifikuoto paviršiaus pluošto mėginiai, kartu su skirtingų koncentracijų diklofenako tirpalais maišomi nuo 5 iki 90 min. Rezultatų palyginimui atliktas analogiškas adsorbcijos tyrimas, naudojant aktyvintą anglį. Spektrofotometru fiksuojama šviesos absorbciją prie 290 nm bangos ilgio. Pagal gautus duomenis apskaičiuojama pasirinkto pluošto ir aktyvintos anglies adsorbcinė geba ir kinetika. Lyginant gautus rezultatus nustatyta, kad pagamintas pluoštas greičiau, nei aktyvinta anglis, adsorbuoja diklofenaką iš vandens. Pagal gautus rezultatus galima teigti, kad ozonuotus, elektroverpimo būdu pagamintus polikaprolaktono pluoštus, galima taikyti diklofenako šalinimui iš vandens.

Dabašinskaitė L. Investigation of Biopolymer Sorption Properties: Master's thesis in Environmental Engineering. Supervisor lect. Ph.D E. Krugly; The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area and field: General Engineering, Technology Sciences

Key words: electrospinning, biopolymer, adsorption, ozonisation

Kaunas, 2017. 69 p.

SUMMARY

The Master's degree graduation project researches application of the electrospinning method for production of biopolymer (polycaprolactone) fibre and adaptation of the produced fibre to diclofenac absorption from water.

Currently concerns regarding inputs of drugs into water and their impact on various organisms are continuously increasing. Even small concentrations of drugs in water may cause significant harm to humans and aquatic organisms. Application of various fibres is not a recent innovation in the field of sorption of drugs from water. Mostly, sorbents produced from natural fibres were used. However, seeking to improve sorption efficiency, it was started to look for synthetic alternatives. Fibres produced by electrospinning may be an interesting alternative. Their surface area and porosity are significantly higher in comparison to the sorbents used until now. If biodegradable polymers are used for spinning, the issues related to waste emissions may be avoided. Proper modification of the surface of fibres enables their application to elimination of drugs from water.

The research project describes selection of optimal conditions for the solvent electrospinning method, seeking to produce a uniform polycaprolactone fibre with continuous filaments. Effects of altered parameters on the width of fibre filaments were observed. The morphology of fibres was researched by analysing samples using an optic microscope. For the sorption analysis fibres of the most uniform structure with the minimum and maximum width were selected. Sample fibres weighing 20 to 50 mg were ozonized for 10 to 90 minutes. Sample fibres with modified surface were mixed with diclofenac of various concentrations for 5 to 90 minutes. The obtained results were compared by performing an analogous absorption research using activated carbon. Light absorption at a wave length of 290 nm was measured using a spectrophotometer. The obtained data were used for calculations of absorption ability and kinetics of the selected fibre and activated carbon. The comparison of the obtained results showed that the produced fibre absorbs diclofenac from water faster than activated carbon. The obtained results suggest that ozonised polycaprolactone fibres produced by electrospinning may be applied for elimination of diclofenac from water.

TURINYS

IŽANGA	11
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	12
1.1. Elektrinis verpimas	12
1.2. Pluošto gamybos technologijos	12
1.3. Parametrai elektriniui verpimui	14
1.3.1 Betirpiklio elektrinio verpimo parametrai.	14
1.3.2 Tirpiklio elektrinio verpimo parametrai.....	16
1.4. Elektrinio verpimo stendo sandara	18
1.4.1 Betirpiklio verpimo stendas.	18
1.4.2 Tirpiklinio verpimo stendas.	22
1.5. Elektriniu verpimu pagamintų pluoštų taikymas medikamentų sorbavimui iš vandens	23
1.5.1 Pagrindinės vandens politikos direktyvos nustatančios prioritetinių tešalų sąrašą.	23
1.5.2 Medikamentų patekimas į vandenį.	26
1.5.3 Medikamentų poveikis vandens organizmams ir žmogui.	27
1.5.4 Dažniausiai taikomos technologijos medikamentų pašalinimui iš vandens.	31
1.5.5 Pluoštų taikymas medikamentų sorbavimui iš vandens.	37
1.6. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	38
2. TYRIMO METODIKA	39
2.1. Biopolimero pluošto gamyba	39
2.1.1 Eksperimento vykdymas.....	39
2.1.2 Charakteristikos	40
2.2. Biopolimero pluoštų sorbcinių savybių tyrimas	43
2.2.1 Sorbcinės gebos ir kinetikos skaičiavimai	44

3. TYRIMO REZULTATAI IR APTARIMAS	46
3.1. Biopolimero pluošto gamyba.....	46
3.2. Biopolimero pluoštų sorbcinių savybių tyrimo rezultatai	54
3.2.1 Sorbcinės gebos nustatymas	59
3.2.2 Sorbcijos greičio nustatymas	60
IŠVADOS.....	65
LITERATŪROS SĄRAŠAS	66

LENTELĖS

1 lentelė. Pluoštų gamybos technologijų privalumai ir trūkumai, gaunami pluoštų gijų diametrai	13
2 lentelė. Polimerų naudojamų betirpiklyje elektriniame verpime sąrašas.	14
3 lentelė. Biopolimerų naudojamų betirpiklyje elektriniame verpime sąrašas	16
4 lentelė. Medikamentų pasisavinimas iš vandens, pagal minimalią klinikinę dozę.....	30
5 lentelė. Diklofenako pašalinimo efektyvumas priklausomai nuo aktyvios anglies šaltinio	32
6 lentelė. Diklofenako pašalinimo efektyvumas naudojant polimerus	34
7 lentelė. Kai kurių medikamentų pašalinimo efektyvumai, naudojant skirtingo tipo membranas.	35
8 lentelė. Oksidacijos metodų efektyvumas šalinant efektyvumui.	36
9 lentelė. Diklofenako šalinimo iš vandens efektyvumai, naudojant biologinį skaidymą.....	37
10 lentelė. PLLA ir PCL polimerų lydymosi temperatūros palyginimas	40
11 lentelė. PCL polimero tempimo jėga priklausomai nuo molekulinės masės	40
12 lentelė. PCL tirpikliai ir tirpinimo sąlygos.	41
13 lentelė. Tirpiklių parametrų palyginimas	41
14 lentelė. Vidinis adatos diametras pagal kalibrą	42
15 lentelė. Verpimo metu stebimi ir keičiami parametrai. 1 dalis.	42
16 lentelė. Verpimo metu stebimi ir keičiami parametrai. 2 dalis.	43
17 lentelė. Langmuir'o ir Freundlich'o adsorbcijos modeliai.	44
18 lentelė. Pseudo I ir II laipsnio kinetiniai modeliai.	45
19 lentelė. Pagamintų pluoštų morfologijos nuotraukos ir nustatyti gijų storiai.	46
20 lentelė. Pagrindinių parametrų vertės, kai gautas PCL pluoštas tolygus.	52
21 lentelė. Diklofenako šviesos absorbcija priklausomai nuo koncentracijos.	54
22 lentelė. PCL Nr.1 diklofenako koncentracija priklausomai nuo ozonavimo ir sorbavimo trukmės. .	55
23 lentelė. PCL Nr.5 diklofenako koncentracija priklausomai nuo ozonavimo ir sorbavimo trukmės. .	56
24 lentelė. Diklofenako koncentracija, kai naudojami skirtingi aktyviosios anglies kiekiai.	57
25 lentelė. Diklofenako koncentracijų priklausomybė nuo pradinio tirpalo (PCL Nr.5).	59
26 lentelė. Sorbentų adsorbcijos izotermų koreliacijos koeficiento ir adsorbcijos modelių konstantos. 60	
27 lentelė. Pluošto Nr.5 pseudo I ir II laipsnio kinetikos kreivių parametrai ir koeficientai.	61
28 lentelė. Aktyviosios anglies pseudo I ir II laipsnio kinetikos kreivių parametrai ir koeficientai.	62
29 lentelė. Sorbentų adsorbcijos greičiai, priklausomai nuo kiekio ir ozonavimo trukmės.	63

PAVEIKSLAI

1 paveikslas. Betirpiklio elektrinio verpimo įrenginio principinė schema	12
2 paveikslas. Teilorio kūgis	15
3 paveikslas. Betirpiklio elektrinio verpimo tyrimo stendo principinė schema	19
4 paveikslas. Galimos betirpiklio elektrinio verpimo stendo konfigūracijos	19
5 paveikslas. X-Y ašimis judančio kolektoriaus principinė schema.	21
6 paveikslas. Rotacinio kolektoriaus principinė schema.	21
7 paveikslas. Paralelinių elektrodų kolektoriaus principinė schema	22
8 paveikslas. Tirpiklinio elektrinio verpimo stendo schema	22
9 paveikslas. Medikamentų patekimas į paviršinius ir gruntinius vandenis	26
10 paveikslas. Žmogaus toksiškumo rizikos įvertinimas, priklausomai nuo amžiaus	29
11 paveikslas. Skirtingų medikamentų pašalinimo efektyvumas naudojant AA.	32
12 paveikslas. Membranų tipai, porų dydžių intervalai ir pašalinamų teršalų rūšys.....	34
13 paveikslas. Tyrimo metu naudotas tirpiklinio elektrinio verpimo stendas.	40
14 paveikslas. Džiovinimo įtaka vidutiniam pluošto gijų storiui, esant skirtingoms koncentracijoms. .52	
15 paveikslas. Vidutinio gijų storio priklausomybė nuo PCL koncentracijos.	53
16 paveikslas. Vidutinio gijų storio priklausomybė nuo naudojamos įtampos.	53
17 paveikslas. Diklofenako šviesos absorbcijos priklausomybė nuo koncentracijos.	54
18 paveikslas. Diklofenako koncentracijos priklausomybė nuo sorbavimo trukmės, (pluoštas Nr.1). ...	55
19 paveikslas. Diklofenako koncentracijos priklausomybė nuo sorbavimo trukmės, (pluoštas Nr.5). ...	56
20 paveikslas. Diklofenako koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės (aktyvinta anglis). ..	58
21 paveikslas. Pluošto Nr.5 ir aktyvintosios anglies Langmuir'o adsorbcijos izotermos.	59
22 paveikslas. Pluošto Nr.5 ir aktyvintosios anglies Freundlich'o adsorbcijos izotermos.	59
23 paveikslas. Pluošto Nr.5 pseudo I laipsnio sorbcijos kinetikos kreivė.	60
24 paveikslas. Pluošto Nr.5 pseudo II laipsnio sorbcijos kinetikos kreivė.	61
25 paveikslas. Aktyvintos anglies pseudo I laipsnio sorbcijos kinetikos kreivė.	61
26 paveikslas. Aktyvintos anglies pseudo II laipsnio sorbcijos kinetikos kreivė.	62
27 paveikslas. Sorbcijos greičio priklausomybė nuo pluošto o zonavimo trukmės.	63
28 paveikslas. Sorbcijos greičio priklausomybė nuo anglies kiekio.	63
29 paveikslas. Sorbentų sorbcijos greičio palyginimas: a) aktyvinta anglis b) PCL pluoštas Nr.5.	64

SANTRUMPOS

AA – aktyvuota anglis

AC – acetonas

AKS – aplinkos kokybės standartai

DMF – dimetilformamidu

E2 – 17-beta-estradiolis

EE2 – 17-alfa-etinilestradiolis

NF – nanofiltravimas

PCL – polikaprolaktonas

PLA – polipieno rūgštis

PLLA – poli(L)pieno rūgštis

PP – polipropileno

TiO₂ – titano dioksidas

UF – ultrafiltravimas

UV – ultravioletinės šviesos

IŽANGA

Polimerų pluoštų elektrinis verpimas, tai unikali technologija, gaminanti 1D, 2D, 3D dimensijų erdvines medžiagas. Iki šiol buvo įmanoma išgauti nuo 100 nm iki dešimčių mikrometrų ilgio gijas, o naudojant elektrinį verpimą gijų ilgiai gali siekti kilometrus. Per pastaruosius du dešimtmečius elektrinis verpimas, dėl gaminamų pluoštų didelio paviršiaus ploto ir gijų ilgio, pritraukė mokslininkų dėmesį. Vykdomi tyrimai aprašomi įvairiuose leidiniuose ir publikacijose. Šis metodas vis dažniau taikomas įvairiuose pramonės sektoriuose, tokiuose kaip: oro ir vandens filtravimas; farmakologija; audinių inžinerija ir regeneracija medicinoje. Elektinio verpimo metodą pritaikant biopolimerų pluoštų gamybai, galima gauti patvarias, vientisas, biologiškai skaidžias medžiagas. Atitinkamai modifikavus pluoštų paviršių atsiranda galimybė pluoštus pritaikyti tokių medžiagų, kaip medikamentai šalinimui iš vandens. Ši sritis gali tapti puiki alternatyva, norint atrasti ir pritaikyti naujus metodus pažangių ir draugiškų aplinkai sorbentų gamybai.

Darbo tikslas - naudojant elektroverpimo metodą suformuoti biopolimero gijų pluoštą medikamentų sorbavimui iš vandens.

Darbo uždaviniai:

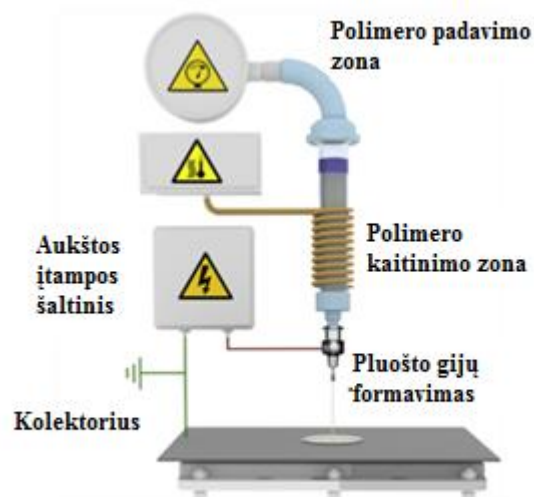
1. Naudojant parinktą biopolimerą paruošti skirtingomis savybėmis pasižymintį pluoštą;
2. Nustatyti skirtingų parametrų įtaką pluošto gijų formavimuisi;
3. Naudojant analitinius metodus nustatyti pluošto charakteristikas;
4. Ištirti biopolimero pluošto sorbcines savybes.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Elektrinis verpimas

Elektrinis verpimas – pluošto formavimo procesas, paremtas elektrodinaminiais reiškiniais, kurio metu veikiant elektrostatinėms jėgoms iš tirpiklinio polimero ar išlydyto polimero skysties srovės suformuojamos vientisos pluošto gijos.

1 paveiksle pavaizduotas paprastas betirpiklio elektrinio verpimo įrenginys. Pluoštas nepertraukiamai surenkamas ant kolektoriaus, tai leidžia suformuoti ploną 2D erdvinės struktūros neaustinę plėvelę su unikaliais parametrais. Šios neaustinės medžiagos pasižymi dideliu paviršiaus ploto ir tūrio santykiu ir porėtumu iki 90 %, todėl naudojamos kaip aukšto efektyvumo filtrai įvairiose pramonės srityse.



1 paveikslas. Betirpiklio elektrinio verpimo įrenginio principinė schema. [1]

1.2. Pluošto gamybos technologijos

Visos esamos pluošto verpimo technologijos yra paremtos polimero išspaudimu pro išleidimo talpą (švirkštą) leidžiant susiformuoti nenutrūkstamoms vieno ar daugelio gijų medžiagoms. Polimeras gali būti mechaniškai išleidžiamas ant ritės arba išpučiamas naudojant suspaustas dujas. Galutinio produkto charakteristikos priklauso nuo verpimo technologijos, pasirinktos medžiagos ir proceso technologinių parametrų. Įprastai verpimo technologijos yra skirstomos į tris grupes priklausomai nuo išspaudžiamos medžiagos kietėjimo mechanizmo: tirpiklinis verpimas (išgarinimas arba koaguliacija), emulsijos verpimas (fazių atskyrimas), betirpiklis išpūtymas/verpimas (aušinimas).

1 lentelėje pateikiamas pluoštų gamybos technologijų sąrašas su jų privalumais ir trūkumais.

1 lentelė. Pluoštų gamybos technologijų privalumai ir trūkumai, gaunami pluoštų gijų diametrai. [1]

Technologija	Pluošto gijos diametras	Privalumai	Trūkumai
Betirpiklis elektroverpimas (Melt electrospinning)	Nuo <100 nm iki 500 μm	Tiesioginio kūrimo galimybė (direct writing); nereikalingas tirpiklis; žema kaina; diametras yra proporcingas masės srautui.	Mažas našumas; įdiegimas reikalauja laiko; ribotas išbandytų polimerų kiekis; reikalingi termiškai stabilūs polimerai.
Tirpiklinis elektroverpimas (Solution electrospinning)	Nuo <50 nm iki 10 μm	Lengva įdiegti; žema kaina; tinka daugeliui polimerų.	Mažas našumas; tiesioginis kūrimas (direct writing) yra sudėtingas; sunaudojamas didelis kiekis tirpiklio; tirpiklio garavimas.
Betirpiklis verpimas (Melt spinning)	Nuo 1 μm iki 500 μm	Aukštas našumas; labai nuosekli gamyba; gali būti naudojama audimo technologijose; naudojamas pramonėje.	Gijos surenkamos ant ritės; sunku išgauti mažo diametro (sub-mikro) gijas; didelė įdiegimo kaina.
Tirpiklinis verpimas (Solution spinning)	Nuo 1 μm iki 200 μm	Galima apdoroti termiškai nestabilius polimerus; daug galimų konfigūracijų; naudojamas pramonėje.	Šlapiam verpimui reikalingos kompleksinės koaguliavimo talpos; sausam verpimui reikalingos tirpiklio pašalinimo sistemos.
Betirpiklis išpūtimas (Melt blowing)	Nuo <500 nm iki 10 μm	Aukštas našumas; naudojamas pramonėje.	Aukšta įdiegimo kaina; sunku kontroliuoti pluošto morfologiją.

Tirpiklinis verpimas yra paprastesnis, proceso metu nereikalingos tokios aukštos temperatūros kokios naudojamos norint išlydyti polimerą pasirinkus betirpiklį metodą. Tirpiklinis metodas dažnai naudojamas dėl plataus galimo polimerų pasirinkimo lyginant su betirpikliu metodu. Taip pat sistemos įdiegimas yra daug paprastesnis už betirpiklinio metodo.

Aplinkosauginiu požiūriu naudingeni ir mažiau kenksmingi aplinkai ir žmogui yra metodai nenaudojantys tirpiklių. Tirpiklio garavimas gali sukelti sveikatos ar saugumo problemų, ypač naudojant šiuo metodu gamintus pluoštus biomedicininėms operacijoms. Technologiniu požiūriu, tirpiklių nenaudojimas reiškia, jog nereikės susidurti su tirpiklio likučių ar tirpiklio atgavimo iššūkiais, tokiais kaip: toksiškų tirpiklių perdirbimas ar pašalinimas. Taip pat betirpikliai metodai turi aukštesnį produktyvumą ir mažesnes gamybos išlaidas. Dar vienas betirpiklių metodų privalumas yra tai, kad

galima naudoti tuos polimerus, kurie neturi tinkamo tirpiklio kambario temperatūroje, tokie kaip: polietilenas (PE), polipropilenas (PP), polietilentereftalatas (PET).

1.3. Parametrai elektriniui verpimui

Šiandien tik nedidelė dalis komerciškai prieinamų polimerų yra panaudojami verpimui. Kai kuriems polimerams reikalinga aukšta temperatūra arba jie tirpsta tik tam tikruose tirpikliuose. Parinkus tinkamas darbo sąlygas ir naudojant homogeniškus polimerus galima pagaminti didelio tolygumo gijas, kurias ilgą laiką renkant pastebimas mažas gijų diametrų pokytis.

1.3.1 Betirpiklio elektrinio verpimo parametrai.

Antroje lentelėje pateikiamas dažniausiai naudojamų polimerų sąrašas, temperatūra reikalinga verpimo metu, įtampa, gijos diametras.

2 lentelė. Polimerų naudojamų betirpiklyje elektriniame verpime sąrašas. [2]

Polimeras	Elektroverpimo t, °C	Įtampa, kV	Pluošto diametras
Polietilenas (PE)	200-220	10-23	138-190 μm
Polipropilenas (PP)	200-220	10-23	56-92 μm
Polikaprolaktonas (PCL)	90	4-12	5-33 μm
Polipieno rūgštis (PLA)	185-255	5-30	800 nm - 17 μm
Polietilentereftalatas (PET)	245-255	25	10-100 μm
Polimetilmetakrilatas (PMMA)	210	15-25	4-34 μm
Poliuretanas	225-243	25-35	5-18 μm
Nailonas-6	230-300	20	1-10 μm
Poliamidas-6	305-345	130	0,5-20 μm

Toliau aprašomi svarbiausi polimerų parametrai į kuriuos reikia atkreipti dėmesį renkantis polimerą elektriniam verpimui. Taip pat pateikiami svarbiausi sistemos parametrai: polimero tekėjimo greitis, atstumas iki kolektoriaus, naudojama įtampa.

Elektrinis laidumas. Polimero lydalo elektrinis laidumas turi didelę įtaką stabilios skysto polimero srovės suformavimui. Aukšto laidumo skysčiai lengvai teka iš išleidimo talpos (švirkšto),

tačiau suformuoja nestabilią skysčio srovę, kuri nutrūksta didinant įtampą. Pusiau laidūs skysčiai (laidumas $10^{-6} - 10^{-8}$ S/m) suformuoja stabilų Teiloro kūgį (2 paveikslas).



2 paveikslas. Teiloro kūgis. [3]

Molekulinė masė. Reikia pasirinkti tinkamos molekulinės masės polimerą, norint vykdyti stabilų verpimo procesą. Jason'o Lyons'o [4] moksliniame straipsnyje yra aptartas atvejis su polipropileno (PP) polimeru. PP buvo pasirinktas dėl galimybės naudoti įvairią molekulinę masę. Įprastai vidutinė PP molekulinė masė yra daugiau nei 100 000 g/mol. Pastovioje 200 °C temperatūroje su per aukšta molekuline mase, negalėjo susiformuoti Teiloro kūgis. Vietoj to ant kolektoriaus rinkosi pluoštas, kurio gijos diametras yra toks pats kaip švirkšto adatos angos diametras. Kai molekulinė masė buvo sumažinta, pavyko suformuoti Teiloro kūgį, tačiau gijos diametras buvo vistiek didelis. Kai molekulinė masė buvo toliau mažinama, pastebėtas gijos diametro sumažėjimas, tol kol skysčio srovė nutrūkdavo. Taip pat svarbu aptarti problemą išylančią naudojant bioskaidžius polimerus, tokius kaip polipieno rūgštis (PLA). Šie polimerai yra jautrūs aukštai temperatūrai ir joje pradeda irti. Todėl svarbu gerai iširti polimerų savybes ir sužinoti kiek galime didinti temperatūrą, norėdami sumažinti molekulinę masę. PLA molekulinė masė pasikeitė nuo 186 000 g/mol iki 40 000 g/mol per pirmą elektrinio verpimo valandą, esant 200 °C temperatūrai (PLA terminio irimo temperatūra yra apie 330 °C). Taip įvyko dėl ilgo polimero laikymo šildomoje talpoje, kurioje temperatūra 200 °C.

Šiluminės savybės / klampumas. Viena pagrindinių medžiagos savybių, įtakančių įelektrintos lydalo srovės plonėjimą yra klampumas. Klampumas priklauso nuo molekulinės struktūros ir temperatūros. Betirpiklame verpime galima sumažinti polimero lydalo klampumą iki tam tikro lygio, didinant temperatūrą. Taip pat klampa gali būti sumažinta į polimerą pridėjus klampumą mažinančių priedų.

Thom'as B. Green'as [5] savo straipsnyje aprašo temperatūros įtaką PLA polimero gijų diametru. Pastebėta, kad didėjant išleidimo talpos/švirkšto (*spinneret*) temperatūrai nuo 180 °C iki

255 °C (irimo procesai prasideda pasiekus 330 °C temperatūrą) sumažėjo klampa. Dėl mažesnės klamos, pluošto gijų skersmuo nuo 4 μm sumažėjo iki 2 μm. Tačiau padidinus temperatūrą daugiau nei 255 °C klampa tampa per maža, jog toliau tekėtų tolygi polimero lydalo srovė, todėl ant kolektoriaus susirenka polimero lydalo lašeliai.

Polimero tekėjimo greitis. Tai vienas iš parametru, kuris turi įtakos pluošto gijos diametriui. Tekėjimo greitis yra tiesiogiai proporcingas gijos diametriui. Didėjant polimero tekėjimo greičiui gijos diametras dideja. Aukštas tekėjimo greitis suprastina pluošto kokybę.

Atstumas iki kolektoriaus. Optimalus atstumas naudojamas daugelyje tyrimų yra nedidelis palyginus su tirpikliniu elektriniu verpimu. Dažniausiai naudojami atstumai iki kolektoriaus yra 3 – 5 cm. Didinant atstumą iki kolektoriaus svarbu užtikrinti, kad yra sukuriama pakankama įtampa pluošto gijai nukeliauti iki kolektoriaus.

Naudojama įtampa. Įtampa naudojama betirpiklyje verpime beveik nesiskiria nuo įtampos naudojamos tirpikliniame vertime. Dažniausiai naudojama įtampa yra nuo 7 kV iki 20 kV.

1.3.2 Tirpiklio elektrinio verpimo parametrai.

Norint pasirinkti tinkamą biopolimerą reikia atsižvelgti į svarbiausius polimero parametrus, tokius kaip molekulinė masė, stiklėjimo temperatūra ir suirimo laikas. Patvariausi suirimo atžvilgiu biopolimerai PLLA ir PCL.

3 lentelė. Biopolimerų naudojamų betirpiklyje elektriniame verpime sąrašas. [6]

Polimeras	Molekulinė masė, g/mol	Tempimo jėga, MPa	Stiklėjimo temp., °C	Suirimo laikas, mėn
PLLA	~100 000	55 – 80	60 – 65	>24
PDLLA	~20 000	25 – 40	55 – 60	12 – 16
PCL	50 000 – 100 000	20 – 35	-65 iki -60	>24
PGA	~140 000	< 70	35 – 40	6 – 12
Polikarbonatas	~450 000	~230	~93	>14

PLLA – poli(L)pieno rūgštis; PGA – poliglukolio rūgštis; PDLLA – poli(D,L) pieno rūgštis.

Tirpiklinio elektrinio verpimo parametrai yra dažniausiai skirstomi į tris pagrindines grupes: polimero tirpalo parametrai; proceso parametrai; aplinkos oro parametrai.

Koncentracija. Polimero tirpalo koncentracija turi didelę įtaką pluošto formavimuisi vykdant elektrinį verpimą. Z. Li ir C. Wang'as, knygoje "One-Dimensional Nanostructures" [7] išskiria keturias pagrindines koncentracijų grupes:

- kai koncentracija yra labai žema susidaro mikro dalelės, tačiau gijos nesusiformuoja dėl mažos klampos ir aukšto paviršiaus įtempimo;
- kai koncentracija yra šiek tiek didesnė susidaro gijų ir stambių dalelių mišinys;
- parinkus tinkamą koncentraciją gaunamos tolygios gijos;
- jei koncentracija yra labai aukšta, tai susiformuoja didesnio storio gijos, kurios dažnai būna spiralės formos.

Įprastai didinant polimero tirpalo koncentraciją, jei ji yra tinkama verpimui, gijų storiai didėja. Tirpalo koncentracijai įtakos turi ir tirpalo klampa. Dažnai pasitaiko įvairių išimčių, kai didinant tirpalo koncentraciją, gijų storiai iki tam tikros ribos mažėja. Tai priklauso nuo įvairių polimero savybių.

Molekulinė masė. Tai dar vienas parametras, kuris turi įtakos gaminamo pluošto morfologijai. Palaikant pastovią polimero tirpalo koncentraciją ir mažinant klampumą, vietoj tolygaus pluošto gaunama daugybę įvairaus diametro dalelių. Didinant molekulinę masę gaunami tolygių gijų pluoštai. Dar labiau didinant polimero molekulinę masę gaunamos spiralės formos gijos. Iš esmės siekiant kuo stabilesnio verpimo proceso ir gijų tolygumo dažnai pasirenkami aukštos molekulinės masės polimerai, tokiu atveju siekiama, kad koncentracija nebūtų aukšta.

Klumpumas. Norint gauti tolygias ir nenutrūkstamos struktūros gijas, polimero tirpalo klumpumas negali būti labai žemas, tačiau naudojant tirpalą, kurio klumpumas yra aukštas sunku vykdyti verpimą dėl prasto tirpalo prasiskverbimo pro adatos galiuką [7]. Klumpumą galima reguliuoti keičiant polimero koncentraciją. Klumpumo sritis kiekvienam polimerui yra skirtinga. Svarbu tai, kad koncentracija, molekulinė masė ir klumpumas yra tarpusavyje susija dydžiai.

Paviršiaus įtempimas. 2004 metais Yang'as ir Wang'as sistematiškai ištyrė paviršiaus įtempimo įtaką gaminamų pluoštų morfologijai [8]. Tyrime panaudotas PVP polimeras ir skirtingi tirpikliai: etanolis, DMF ir MC. Jie nustatė, kad naudojant skirtingus tirpiklius paviršiaus įtempimas taip pat yra skirtingas. Palaikant pastovią polimero koncentraciją tirpale ir mažinant paviršiaus įtempimą, gaunamos gijos su lašeliais gali būti paverčiamos į tolygias. Taip pat nustatyta, kad paviršiaus įtempimas ir tirpalo klampa gali būti koreguojama keičiant tirpiklių mišinių santykius.

Įtampa. Tik tuo metu kai yra viršijama ribinė įtampos vertė, iš Teiloro kūgio susiformuoja pluošto gijos. Tačiau naudojamos įtampos įtaka pluošto gijų storiui yra šiek tiek prieštaringa. Literatūroje gausu atvejų kuomet teigiama, kad didėjanti įtampa sukelia pluošto gijų storio padidėjimą ir atvirkščiai, kitais atvejais teigiama, kad sukelia gijų storio sumažėjimą. Taip pat pasitaiko atvejų, kai teigiama, kad dėl aukštos įtampos ant gijų formuojasi lašelio formos dalelės. Bet kokiu atveju aišku,

kad naudojama aukšta įtampa turi įtakos pluošto morfologijai. Tai priklauso nuo polimero tirpalo koncentracijos ir atstumo tarp adatos galiuko ir kolektoriaus.

Tekėjimo debitas. Tekėjimo debitas iš švirkšto yra dar vienas svarbus parametras turintis įtakos pluošto morfologijai. Dažniausiai rekomenduojamas žemas tekėjimo debitas tam, kad polimeras tekėdamas iki kolektoriaus spėtų polimerizuotis. Naudojant aukštą tekėjimo greitį susiformuoja stambios polimero dalelės vietoj tolygių pluošto gijų.

Atstumas tarp adatos ir kolektoriaus. Kai atstumas yra per mažas polimero tirpalo gijos nespėja išdžiūti, dėl šios priežasties gijos sulimpa tarpusavyje ir bendras gijų storis padidėja. Kai atstumas iki kolektoriaus yra per didelis, vietoj tolygaus pluošto susiformuoja įvairaus dydžio dalelės, todėl svarbu pasirinkti optimalų atstumą atsižvelgiant į polimerą ir jo savybes, bei naudojamą įtampos dydį.

Aplinkos oro parametrai. Tokie parametrai kaip temperatūra ir aplinkos oro drėgmė taip pat gali daryti įtaką pluošto gijų storiui. Didėjant temperatūrai, dėl tirpiklio garavimo ir greitesnio gijų džiovinimo, mažėja gijų storis. Aplinkos oro drėgmė taip pat daro panašią įtaką. Kai drėgmė yra maža, greičiau džiūsta pluošto gijos ir garuoja tirpiklis.

1.4. Elektrinio verpimo stendo sandara

Tirpiklinio verpimo stendas iš esmės yra analogiškos sandaros kaip ir betirpiklinio elektrinio verpimo. Jį sudaro tie patys pagrindiniai elementai, tokie kaip: elektrinis siurbliukas polimero tirpalo iš švirkšto išspaudimui; aukštos įtampos šaltinis; švirkštas; šlangutės sujungimams; adata kirstu galu ir kolektorius.

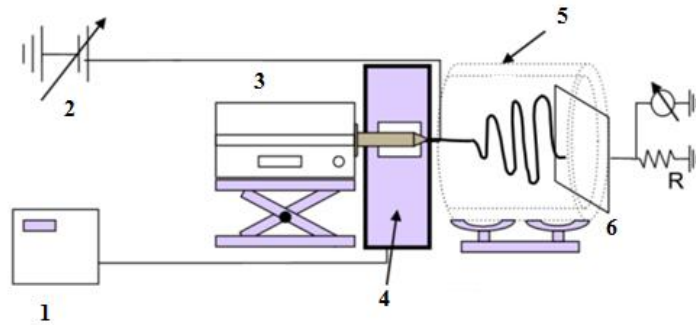
1.4.1 Betirpiklio verpimo stendas.

Betirpiklio verpimo stendui nereikia įrengti ventilacijos sistemos, kuri įprastai yra naudojama vykdant tirpiklinį verpimą. Iš esmės tyrimo stendai turi turėti keturias pagrindines dalis, o kokios konfigūracijos bus naudojamos priklauso nuo laboratorijos sąlygų, finansinių išteklių ir taip pat norimos pagaminti produkcijos tipo.

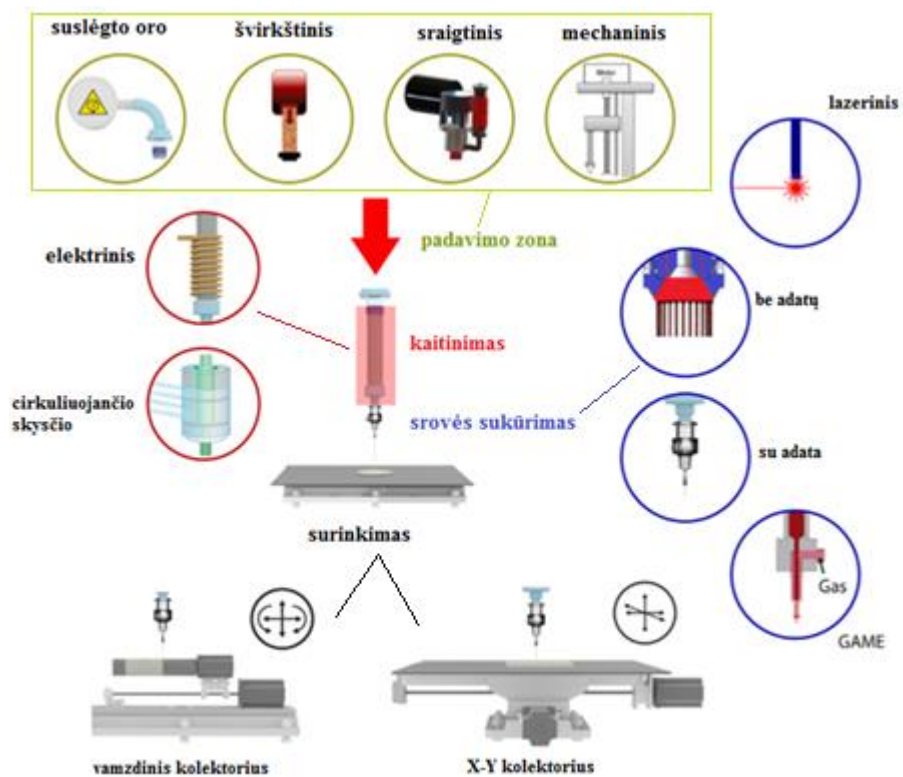
Pagrindinės tyrimo stendą sudarančios dalys:

- Išlydyto polimero padavimo zona;
- Polimero išleidimo įrenginys (*spinneret*), kuriame polimerui suteikiamas elektrinis krūvis;
- Pluošto formavimo zona. Susiformuoja Teiloro kūgis ir skysta polimero srovė nukreipiama prie kolektoriaus;
- Kolektorius ant kurio surenkamas pluoštas.

3 paveiksle pateikta Thom'o B. Green'o [5] aprašytame eksperimente naudojama tyrimo stendo schema. Ją sudaro temperatūros kontrolieris (1), aukštos įtampos šaltinis (2), mikro-siurblys (3), izoliuotas šildymo įrenginys (4), kamera su reguliuojamu šildymu (5), kolektorius (6).



3 paveikslas. Betirpiklio elektrinio verpimo tyrimo stendo principinė schema. [5]



4 paveikslas. Galimos betirpiklio elektrinio verpimo stendo konfigūracijos. [1]

4 paveiksle pateiktos pagrindinės galimos konfigūracijos taikomos padavimo zonoje, kaitinime, polimero srovės sukūrimo ir pluošto surinkime.

Polimero tiekimo zona. Vienas paprastas ir dažniausiai naudojamas būdas, kaip tiekti polimerą į elektrinio verpimo sistemą yra polimero granulių pakrovimas į švirkštą ir mežiagos pakaitinimas, kad pašalintų oro tarpai. Jie pašalinami tam, kad į sistemą būtų galima tiekti vienalytį polimerą. Švirkštas gali būti plastikinis, metalinis arba stiklinis. Kai iš švirkšte esančio polimero pašalinami oro tarpai, jis

įstatomas į šildomą talpą, kur yra palaikoma pastovi polimero temperatūra. Ši talpa gali būti šildoma naudojant cirkuliuojantį vandenį, aliejų ar naudojant kašto oro ventiliatorių (*heat gun*). Mikro-siurbliukas prijungiamas prie švirkšto ir yra skirtas kontroliuoti polimero lydalo išspaudimą iš švirkšto. Lydalo išspaudimą kontroliuoti galima taip pat naudojant mechaninius ir pneumatinius, bei sraigtnius išspaudimo mechanizmus (4 paveikslas). Polimerams, kurie gali pradėti irti ilgiau palaikius juos aukštoje temperatūroje, gali būti naudojami lazeriai.

Išleidimo angos (*spinneret*) dizainas. Dažniausiai naudojama poodinė adata su plokščiu galu, prijungta prie švirkšto ar prie specialios šildymo kameros, pro kurią išspaudžiamas išlydytas polimeras. Galima keisti ir pačios išleidimo angos formą, norint gaminti tuščiavidurius, o ne apskritus kryžminės struktūros pluoštus. Daugeliu atveju išleidimo angose adatos snapelis yra šildomas atskirai nuo šildymo talpos, naudojant papildomą šildytuvą. Šildymo talpoje palaikoma temperatūra yra aukštesnė, nei polimero lydymosi taškas, tačiau kaip įmanoma žemesnė, siekiant sumažinti terminio irimo procesą. Yra daugybė įvairių metodų naudojamų vietoj adatos prijungimo prie švirkšto. Vienas iš tokių yra auksinės vielos metodas. Viela yra nuolatos mirkoma į polimero talpą ir lydalas elektrostatiškai nukreipiamas nuo vielos. Norint padidinti produktyvumą, naudojama išleidimo anga su daugeliu adatų. Tuo tarpu kitur naudojama technika – adatų nenaudoja. Taip pat galima naudoti lazerinę konstrukciją, kurios dėka galima sukurti daugybę Teiloro kūgių (4 paveikslas).

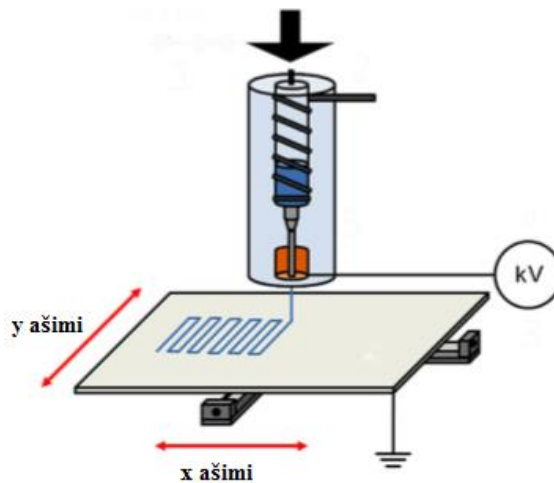
Aukštos įtampos taikymas. Daugelyje elektroverpimo įrenginių teigiamas aukštos įtampos šaltinis prijungiamas prie metalinės polimero išleidimo angos ir laidžios medžiagos, kuri naudojama puošto surinkimui. Laidi medžiaga yra elektriškai žeminta. Galima prie polimero išleidimo angos prijungti ir neigiamą aukštos įtampos šaltinį, tačiau tuomet iškyla kibirkšties susidarymo rizika. Jei polimero išleidimo anga nėra tinkamai izoliuota, aukšta įtampa perduodama pro kitus metalinius komponentus. Naudojant stiklinius ar plastikinius švirkštus galima išvengti šios problemos.

Pluošto surinkimo zona. Daugiausia įrenginių yra sukonfigūruoti taip, kad polimero išleidimo anga yra tiesiai virš kolektoriaus. Ištirta, jog gravitacinė jėga yra nereikšminga, lyginant su polimerą veikiančia elektrostatische jėga. Todėl yra eksperimentų, kurių metu polimero išleidimo anga yra įrengiama horizontaliai su kolektoriumi. Jason'as Lyons'as [4] ir jo komanda savo aprašytam eksperimentui, dėl praktinių priežasčių, naudojo horizontalų išsidėstymą.

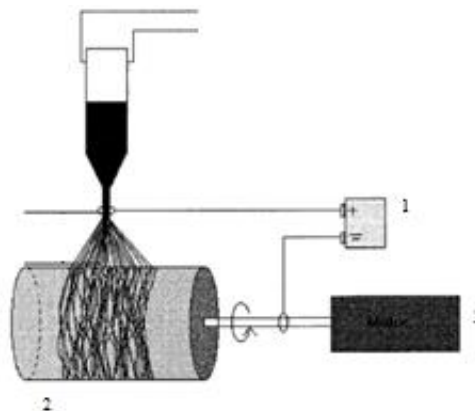
Medžiagos iš kurių gaminami kolektoriai. Dažniausiai naudojamas nerūdijantis plienas, aliuminis arba vario plokštelė, taip pat stiklas arba plokštelė padengta aliuminio folija. Šios medžiagos dažniausiai naudojamos dėl paprasto pluošto surinkimo ir pašalinimo nuo kolektoriaus. Pluošto

surinkimui taip pat galima naudoti ploną mikroskopo objektyvą stiklą, kuris padedamas ant įžemintos metalinės plokštelės. Šio stiklo naudojimo privalumas yra tas, kad jį iškart galima panaudoti pluošto morfologijos charakterizavimui, naudojant optinį mikroskopą (*scanning electron microscopy SEM*).

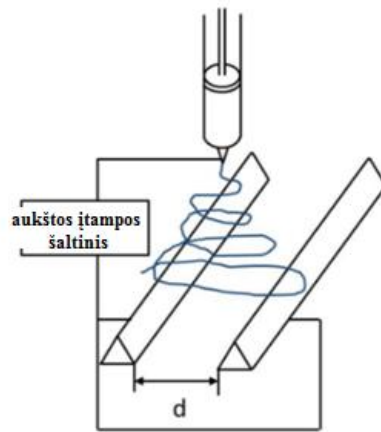
Judantys kolektoriai. Kadangi pradėta naudoti polimero išleidimo įrenginius, kurie sudaryti iš daugybės adatų, siekiant padidinti produktyvumą, atsirado ir poreikis keisti kolektorių dizainą. Plokštelių tipo kolektoriai įrengiami ant x-y ašimis judančios plokštumos. Surinkimo palengvinimui plokštumos valdymas automatizuojamas. Tokiu būdu galima priverpti įvairaus storio, tankumo ir pločio pluoštus. Dar vienas dažnai naudojamas judančio kolektoriaus tipas yra rotacinis kolektorius. Pasiekus norimą rezultatą pluoštas yra nuimamas nuo kolektoriaus ir supresuojamas. Taip pat naudojami kolektoriai, kuriuos sudaro du paraleliniai elektrodai, tarp kurių yra tarpas d (7 paveikslas). 5 ir 6 paveiksluose pavaizduoti x-y ašimis judantis kolektorius ir rotacinis kolektorius. 6 paveiksle nurodytos dalys: 1 – aukštos įtampos šaltinis; 2 – rotacinis kolektorius; 3 – variklis.



5 paveikslas. X-Y ašimis judančio kolektoriaus principinė schema. [1]



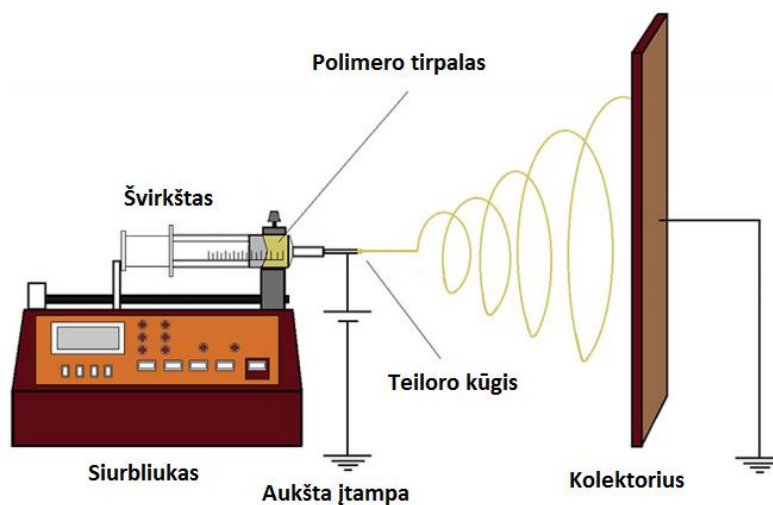
6 paveikslas. Rotacinio kolektoriaus principinė schema. [9]



7 paveikslas. Paralelinių elektrodų kolektoriaus principinė schema. [10]

1.4.2 Tirpiklinio verpimo stendas.

Tirpiklinio verpimo stendas iš esmės yra analogiškos sandaros kaip ir betirpiklinio elektrinio verpimo. Jį sudaro tie patys pagrindiniai elementai, tokie kaip: elektrinis siurbliukas polimero tirpalo iš švirkšto išspaudimui; aukštos įtampos šaltinis; švirkštas; šlangutės sujungimams; adata kirstu galu ir kolektorius. Pagrindinis šio metodo tyrimo stendo skirtumas nuo betirpiklio yra toks, kad nenaudojamas švirkšto kaitinimo elementas, tačiau reikalinga ventiliacijos anga, kadangi garuoja tirpiklis. Polimero tirpalo padavimo, aukštos įtampos šaltinio ir pluošto surinkimo zonos yra analogiškos sandaros. Kaip ir betirpiklio stendo, sandara gali būti tiek horizontali, tiek vertikali. Kaip kolektorius dažniausiai naudojamas besisukantis būgnas papildomai padengtas aliuminio folija. Taip pat dažnai naudojami įvairūs metaliniai tinkeliai ir kiti kolektoriai, siekiant kuo lengvesnio pluošto mėginių nuėmimo nuo kolektoriaus paviršiaus. Žemiau pateikiama dažniausio tyrimui naudojamo stendo schema.



8 paveikslas. Tirpiklinio elektrinio verpimo stendo schema. [11]

1.5. Elektriniu verpimu pagamintų pluoštų taikymas medikamentų sorbavimui iš vandens

Nuolat didėjant žmonių populiacijai taip pat išauga ir įvairių medikamentų naudojimo poreikis. Šiuo metu vis didėja susirūpinimas dėl medikamentų patekimo į vandenį ir jų poveikio įvairiems organizmams. Net ir mažos medikamentų koncentracijos vandenyje gali padaryti daug žalos žmonėms, bei vandens organizmams. Siekiant sumažinti neigiamą jų poveikį pradėta analizuoti ir stebėti medikamentų patekimą į vandenį, koncentracijų dydžius, bei daromą žalą. Europos sąjungos ir Jungtinių Amerikos valstijų aplinkos apsaugos agentūros sudarė prioritetinius teršalų, kurie patekdami į gruntinius ar paviršinius vandenis gali sukelti grėsmę įvairiems organizmams, sąrašus. Bendrojoje Europos sąjungos vandens direktyvoje 2000/60/EB, 2000 metais į prioritetinių teršalų sąrašą buvo įtraukti 33 medikamentai, vėliau 2013 metais šis sąrašas papildytas naujais medikamentais, taip pat atsirado stebėjimo sąrašas, kuriame yra dažnai naudojamas vaistas – diklofenakas [12].

1.5.1 Pagrindinės vandens politikos direktyvos nustatančios prioritetinių teršalų sąrašą.

Pirmoji direktyva, kurioje buvo paminėtos prioritetinės medžiagos – Bendroji vandens politikos direktyva (2000/60/EB). Direktyva nustato Bendrijos veiksmų vandens politikos srityje pagrindus.

„2000 m. spalio 23 d. Europos Parlamento ir Tarybos direktyva 2000/60/EB, nustatanti Bendrijos veiksmų vandens politikos srityje pagrindus, nustato kovos su vandens tarša strategiją. Pagal tą strategiją nustatomos prioritetinės medžiagos iš tų medžiagų, kurios Sąjungos lygmeniu kelia didelę grėsmę vandens aplinkai arba per ją.“[13]

Pagal 2000/60/EB direktyvos 1 straipsnį: „Direktyvos tikslas – nustatyti vidaus paviršinių vandenu, tarpinių vandenu, pakrančių vandenu ir požeminio vandens apsaugos sistemą“. [14]

Nustatyta sistema pagal 1 straipsnio c dalį „siektų geriau apsaugoti ir gerinti vandenu aplinką ypatingomis priemonėmis, skirtomis laipsniškai mažinti prioritetinių medžiagų išleidimą, išmetimą bei nuostolius, nutraukti ar laipsniškai sustabdyti prioritetinių pavojingų medžiagų išleidimą, išmetimą ar nuostolius;“ [14]

Šioje direktyvoje apibrėžta kas yra pavojingos medžiagos ir prioritetinės cheminės medžiagos:

2 straipsnis 29 dalis: „Pavojingos medžiagos“ – tai medžiagos arba medžiagų grupės, kurios yra nuodingos, patvarios ir linkusios biologiškai kauptis; ir kitos panašaus pobūdžio medžiagos ar medžiagų grupės. [14]

2 straipsnis 30 dalis: „Prioritetinės medžiagos“ – tai medžiagos, nustatytos pagal 16 straipsnio 2 dalį ir išvardytos X priede. Tarp šių medžiagų yra „prioritetinių pavojingų medžiagų“, t. y. medžiagų, nustatytų pagal 16 straipsnio 3 ir 6 dalis, kurios turi būti matuojamos pagal 16 straipsnio 1 ir 8 dalis. [14]

Pagal 2000/60/EB direktyvos 16 straipsnio 3 dalį „Komisijos pasiūlyme taip pat nurodomos prioritinės pavojingos medžiagos. Jas nurodydama Komisija atsižvelgia į tai, kokios susirūpinimą keliančios medžiagos yra parinktos atitinkamuose Bendrijos teisės aktuose dėl pavojingų medžiagų arba atitinkamuose tarptautiniuose susitarimuose.“ [14]

Prioritinės medžiagos priimamos, kaip prioritinės pavojingos medžiagos, kai įvertinamas medžiagos pavojingumas aplinkai. Pagal 2000/60/EB direktyvos 16 straipsnio 4 dalį „Komisija patvirtintą prioritinių medžiagų sąrašą peržiūri ne vėliau kaip po ketverių metų nuo šios direktyvos įsigaliojimo dienos, po to – ne rečiau kaip kas ketverius metus, ir prireikus pateikia pasiūlymus.“ [14] Tai reiškia, kad šių medžiagų sąrašas metams bėgant gali didėti ir vis daugiau medžiagų gali būti įtraukiamos kaip pavojingos medžiagos.

„2001 m. lapkričio 20 d. Europos Parlamento ir Tarybos sprendime Nr. 2455/2001/EB, nustatančiame prioritinių medžiagų vandens politikos srityje sąrašą, pateiktas pirmasis 33 medžiagų arba medžiagų grupių, kurios buvo nustatytos kaip prioritinės Sąjungos lygmeniu įtraukimui į Direktyvos 2000/60/EB X priedą, sąrašas, [13]. Šiame sąrašė tarp 33 pateikiamų medžiagų pažymėtos 25 medžiagos, kurios identifikuotos kaip prioritinės pavojingos medžiagos [15].

2008 metų gruodžio 16 dieną išleista Europos Parlamento ir Tarybos Direktyva 2008/105/EB. Šios direktyvos 1 straipsnyje rašoma: „Siekiant geros paviršinio vandens cheminės būklės ir laikantis Direktyvos 2000/60/EB 4 straipsnio nuostatų ir tikslų, šia direktyva nustatomi aplinkos kokybės standartai (toliau – AKS) prioritinėms medžiagoms ir tam tikriems kitiems teršalams, kaip numatyta tos direktyvos 16 straipsnyje.“ [16]

Direktyva, papildanti visas iki šiol minėtas direktyvas yra - 2013/39/ES. Iš principo pagrindiniai dalykai, kurie yra pakeisti – tai, kad prioritinių medžiagų sąrašas papildytas ir dabar jį sudaro 45 medžiagos iš kurių 25 yra pavojingos medžiagos. Taip pat pateikiami aplinkos kokybės standartai visoms 45 prioritinėms medžiagoms ir apibrėžiami geros paviršinio vandens cheminės būklės pasiekimo terminai.

Direktyvoje apibrėžiamas terminas per kurį šalys narės privalo pasiekti gerą paviršinio vandens cheminę būklę, atsižvelgiant į AKS ir programas, kurias privalo sudaryti patys. Medžiagoms taikomi skirtingi terminai pagal 3 straipsnio 1a dalį. 3 straipsnio 1a dalis i punktas: „I priedo A dalyje nurodytų medžiagų Nr. 2, 5, 15, 20, 22, 23 ir 28, kurioms nustatyti peržiūrėti AKS atžvilgiu, nuo 2015 m. gruodžio 22 d., kad ne vėliau kaip 2021 m. gruodžio 22 d. tų medžiagų atžvilgiu būtų pasiekta gera paviršinio vandens cheminė būklė, pasitelkiant 2015 m. upių baseinų valdymo planuose, parengtuose pagal Direktyvos 2000/60/EB 13 straipsnio 7 dalį, numatytas priemonių programas“ [13]; ir 3 straipsnio 1a dalies ii punktas: „I priedo A dalyje nurodytų naujų nustatytų medžiagų Nr. 34–45 atžvilgiu nuo 2018 m. gruodžio 22 d., kad ne vėliau kaip 2027 m. gruodžio 22 d. tų medžiagų atžvilgiu būtų pasiekta gera paviršinio vandens cheminė būklė ir būtų užkirstas kelias paviršinio vandens

telkinių cheminės būklės blogėjimui tų medžiagų atžvilgiu“[13]. Įtraukus naujas medžiagas į prioritetinių medžiagų sąrašą, šalys narės galutinę priemonių programą Komisijai pateikia „ne vėliau kaip 2021 m. gruodžio 22 d. ir kuo greičiau įgyvendinama ir pradeda veikti visu pajėgumu po tos datos ir ne vėliau kaip 2024 m. gruodžio 22 d“ [13].

2008 metais atsiradus aplinkos kokybės standartams (2008/105/EB) ir 2013 metais jiems papildžius (2013/39/ES) šalys narės privalo vykdyti esamos būklės stebėjimą, kad užtikrintų, jog esama būklė tenkina 2008/105/EB direktyvoje nustatytas teršalų ribines vertes. Tuo tikslu šalys narės priklausomai nuo esamos būklės, sudaro vandenų taršos pavojingomis medžiagomis mažinimo programas. Šiose programose taip pat nurodomas įgyvendinimo priemonių planas. Lietuvoje tokia programa patvirtinta 2014 m. kovo 6 d. Lietuvos Respublikos aplinkos ministro įsakymu Nr. D1-255. Programoje pateikiamas įgyvendinimo priemonių planas 2015 – 2021 metų laikotarpiui.[17]

2013/39/ES direktyvoje dar vienas svarbus papildymas yra tai, kad pirmą kartą yra kalbama apie stebėjimo sąrašo sudarymą. Į stebėjimo sąrašą Komisija atrinks ir įtrauks tas medžiagas, kurios gali kelti didelę grėsmę vandens aplinkai ir kurioms stebėsenos duomenų nepakanka. Pagal 8b straipsnio 5 dalį „Pirmąjį stebėjimo sąrašą sudaro daugiausia 10 medžiagų arba medžiagų grupių, ir jame nurodomi kiekvienos medžiagos stebėsenos terpės ir galimi analizės metodai, dėl kurių nepatiriama pernelyg didelių išlaidų.“[13]. Sąraše gali būti daugiausia 14 medžiagų[13]. Pagal 8b punktą 1 dalį „Į pirmąjį stebėjimo sąrašą įtraukiami diklofenakas (CAS 15307–79–6), 17-beta-estradiolis (E2) (CAS 50–28–2) ir 17-alfa-etinilestradiolis (EE2) (CAS 57–63–6)“[13]. Tai reiškia, kad šie medikamentai būdami stebėjimo sąraše, per laikotarpį iki kito prioritetinių medžiagų sąrašo papildymo, atlikus pakankamai analizių ir stebėjimų, gali būti įtraukiami kaip prioritetinės medžiagos.

Prioritetinėms medžiagoms ir kai kuriems kitiems teršalams taikomi aplinkos kokybės standartai, tačiau kol kas tokios medžiagos kurios yra išvardintos stebėjimo sąraše neturi nustatytų kokybės standartų. Stebėjimo sąraše esančios medžiagos yra stebimos ir atlikus įvairius tyrimus gali būti patvirtintos komisijos ir įtraukiamos į prioritetinių ar prioritetinių pavojingų medžiagų sąrašą. Iki šiol medikamentų koncentracijos nuotekų valyklose po valymo proceso nebuvo kontroliuojamos ar ribojamos, tačiau ateityje atsiradus naujiems patvirtintiems sąrašams, gali atsirasti būtinybė nuotekų valykloms įdiegti technologijas, kurios būtų pajėgios iš vandens pašalinti medikamentus.

Dar vienas svarbus etapas yra tas, kad 2013/39/ES direktyvoje pateiktos specialios nuostatos dėl farmacinių medžiagų. Komisija pagal Direktyvos 2000/60/EB 16 straipsnio 9 dalį, atsizvelgdama į atliktų tyrimų dėl vaistų keliamo pavojaus aplinkai, parengia starteginį požiūrį į vandens taršą farmacinėmis medžiagomis. Pagal 2013/39/ES Direktyvos 8c straipsnį „Tame strateginiame požiūryje Komisija prirėkus ne vėliau kaip 2017 m. rugsėjo 14 d. pasiūlo priemones, kurių turėtų būti imamasi, Sąjungos ir (arba) valstybės narės lygmeniu, kaip tinkama, siekiant pašalinti galimą farmacinių medžiagų, visų pirma nurodytų 8b straipsnio 1 dalyje, poveikį aplinkai, kad būtų sumažinti tokių

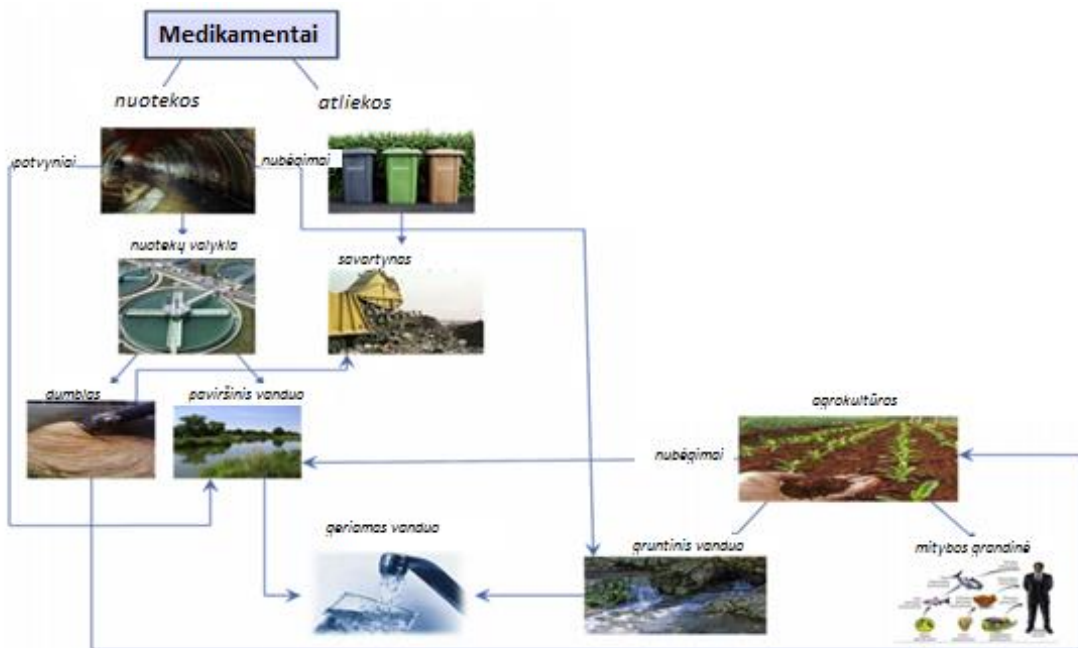
medžiagų išleidimo, išmetimo ir nuotėkio į vandens aplinką kiekiai, atsižvelgiant į visuomenės sveikatos poreikius ir siūlomų priemonių kaštų efektyvumą.“[13].

Šiuo metu (2017-2018 metais) laukiama, ne tik naujų direktyvos pakeitimų ir papildymų (praplečiamas prioritetinių medžiagų sąrašas), tačiau taip pat ir Komisijos siūlomų priemonių, kurios būtų tinkamos siekiant pašalinti galimą farmacinių medžiagų poveikį aplinkai. Jei farmacinės medžiagos, tokios kaip diklofenakas bus įtrauktos kaip prioritetinės medžiagos, šalis narės privalės taikyti valymo priemones ir programas, tam, kad medžiagų koncentracijos neviršytų AKS. Farmacinių medžiagų koncentracijos vandenyje dažniausiai yra ypač mažos (nuo ng/L iki µg/L)[18], todėl jų pašalinimas iš vandens būtų sudėtingas ir brangus.

1.5.2 Medikamentų patekimas į vandenį.

Diklofenakas yra dažnai naudojamas, nereceptinis priešuždegiminis vaistas skirtas skausmui malšinti ir uždegimui slopinti. Lengvina uždegimo simptomus, pvz., patinimą ir skausmą, mažina karščiavimą [19].

Kaip ir daugelis kitų dažnai naudojamų vaistų, pasišalinęs iš žmogaus organizmo, kartu su nuotekomis patenka į aplinką. Žemiau pateiktoje schemoje pavaizduota kaip vaistai patenka į gruntinius ir paviršinius vandenis.



9 paveikslas. Medikamentų patekimas į paviršinius ir gruntinius vandenis [12].

Medikamentai į aplinką patenka kartu su skirtingais srautais, daugiausia jų patenka iš nuotekų valyklų ir savartynų. Taip yra todėl, kad medikamentai nėra visiškai pašalinami naudojant nuotekų valyklose esančius technologinius įrenginius, likutinės koncentracijos aptinkamos paviršiniuose

vandenyse yra labai mažos ir gali vyrauti nuo ng/L iki µg/L. Paviršiniuose vandenyse esantys vaistai kaupiasi vandens organizmuose, trikdo jų metabolinę, bei reprodukcinę funkciją. Galiausiai, per mitybos grandinę medikamentus pasisaviną ir žmonės.

Dar vienas medikamentų patekimas į aplinką yra iš nuotekų valyklos gauto dumblo panaudojimo agrokultūrų tręšimui. Tokiu būdu medikamentai vėliau patenka ne tik į paviršinius, bet ir į gruntinius vandenis. Dažniausiai geriamajam vandeniui gaminti naudojamas gruntinis vanduo, todėl čia atsiradusios, net ir labai mažos vaistų koncentracijos gali sukelti nemažai sveikatos problemų vartotojams.

1.5.3 Medikamentų poveikis vandens organizmams ir žmogui.

Diklofenakas patekęs į paviršinius vandenis daro didelę įtaką vandens organizmų reprodukcijai ir imuninei sistemai. Mokslininkai Yang'as Liu ir Lan Wang'as, 2017 metais ištyrė ir aprašė diklofenako toksinį poveikį dafnijų gyvybinėms funkcijoms. Tyrimo metu stebėti tokie parametrai kaip augimo greitis ir reprodukcija. Ištirta, kad būtent reprodukcija yra jautrus rodiklis, kuris priklauso nuo diklofenako koncentracijos. Nustatyta mažiausia koncentracija prie kurios stebimas ryškūs reprodukcijos sutrikdymas yra 50 µg/L [20], tačiau veikiant ilgiau nei 92 h reprodukcijos sutrikimai stebimi, kai koncentracija yra 0,36 µg/L [21]. Diklofenakas taip pat turi įtakos vandens organizmų imuninei veiklai. Ištirta, kad gėlavandenėms sraigėms (*Lymnaea stagnalis*) didesnė diklofenako įtaka pasireiškia, kuomet vaistų poveikis yra ilgalaikis. Tyrimo metu keliami hipotezė, kad šio vaisto ilgalaikis poveikis gali sukelti rimtus gyvybinių funkcijų sutrikimus. Siūloma ateityje labiau analizuoti ir stebėti diklofenako ir kitų dažnai naudojamų medikamentų ilgalaikį poveikį vandens organizmams [22]. Žuvų organų histologiniai pakitimai atsiranda, kai medikamento koncentracija yra apie 1 µg/L [23]. Žinoma yra medikamentų, kurie turi poveikį dar mažesnėmis koncentracijomis. 2007 metais Blanchfield'as, Mills'as ir kiti tyrėjai vykdė stebėjimus šiaurės vakarų Kanadoje, ežere (*Experimental Lakes Area*). Mokslininkai priėjo tokią išvadą, kad ilgą laiką ežere gyvenusios žuvis (*Pimephales promelas*) ilgą laiką, mažomis dozėmis (5-6 ng/L) veikiamos sintetiniu estrogenu (*17 alpha-ethynylestradiol (EE2)*) per 7 metus beveik išnyko. Taip atsitiko todėl, kad šis sintetinis estrogenas naudojamas kaip moterų kontraceptiniai vaistai, paveikė žuvų patinėlius taip, kad jie pradėjo dėti kiaušinėlius, o moteriškos lyties žuvis poveikis buvo – lytinių kiaušialąsčių nesusidarymas.[24]

Medikamentų poveikis stebimas ir žmogaus sveikatai. Vaistų patekimas į žmogaus organizmą yra labai įvairus ir daug sudėtingesnis, nei vandens organizmuose. Šiuo metu kyla vis daugiau klausimų dėl medikamentų keliamos grėsmės žmogaus organizmui. Dėl didžiulio žmonių vartotojiškumo ir dažnų susirgimų įvairiomis ligomis, farmacijos pramonė klesti, tačiau iškyla nauja grėsmė – vaistų patekimas į aplinką. Vaistų likučių aptinkama upėse, nuotakynuose, geriamajame vandenyje ir požeminiame vandenyje. Nors medikamentų koncentracijos yra žemos – jų aptinkamumas yra didelis, todėl tai kelia įvairių klausimų kokią neigiama įtaką bus padaryta po ilgalaikio poveikio.

Žmogus kasdien pasisavina mažus kiekius medikamentų kartu su geriamuoju vandeniu, lapinėmis daržovėmis, šakninėmis daržovėmis, žuvimi, pieno produktais ir mėsa. Poveikis žmogaus sveikatai yra mažiau išnagrinėtas, lyginant su vandens organizmais. Kadangi vaistų vandenyje koncentracijos yra labai mažos, tikėtina, kad trumpalaikio poveikio žmogui nepadaro, o ilgalaikis poveikis tikėtina, kad laikui bėgant kels vis didesnę susirūpinimą [25].

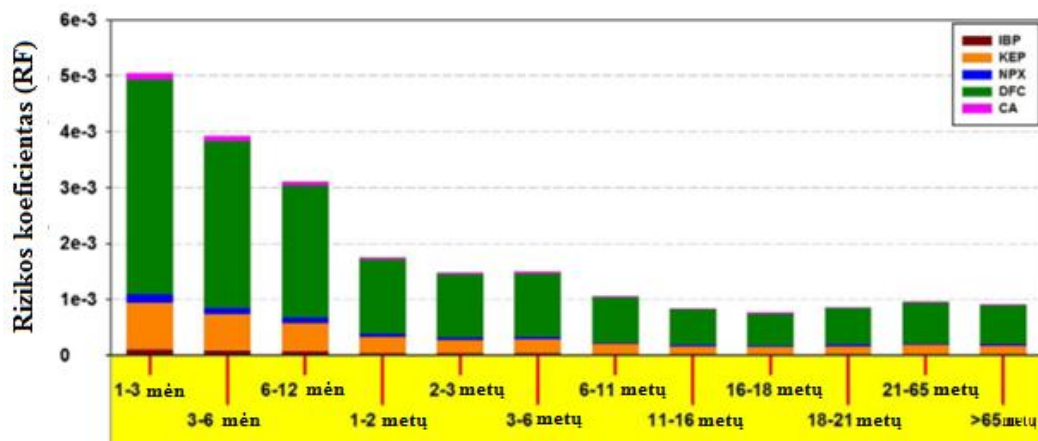
Medicininiai produktai, tokie kaip – hormoniniai, skausmą malšinantys, antibakteriniai ir vėžiniams susirgimams gydyti skirti vaistai yra laikomi kaip potencialūs teršalai aptinkami aplinkoje ir maiste. Hormoniniai vaistai, kaip medikamentai yra efektyvūs, net labai mažomis koncentracijomis (ng/L lygmeniu). Hormonai, kaip teršalai esantys ekosistemose, trikdančios organizmų biologinių signalų mechanizmus, jau yra aprašomi ankstesniuose literatūros šaltiniuose [26]. Ištirta hormoninių vaistų įtaką žuvims, rodo, kad, pavyzdžiui, tokie vaistai kaip sintetiniai estrogenai (naudojami kontraceptinėms tabletėms) sutrikdo vyriškos lyties individų hormoninę ir reprodukcinę veiklą [24]. Tačiau kaip tokie vaistai paveiktų žmones? Estrogenai turi aukštą bioakumuliacinį potencialą [27]. Teigiama, kad jei vyrai gertų estrogenus, pajustų energijos trūkumą, motyvacijos stygių, depresijos požymius, apetito sumažėjimą ir kitus požymius. Iš esmės, visa tai vyktų dėl to, kad vyrams naudojant estrogenus, organizme pradeda mažėti testosterono kiekis. Dažnai įvairūs estrogenai priskiriami pacientams, keičiantiems lytį [28]. Tačiau iškyla klausimas kokia žala būtų padaroma vyrams, jei kiekvieną dieną, kartu su geriamuoju vandeniu ar maistu jie pasisavintų, net ir labai mažą dozę šio medikamento. Tikėtina, kad momentinio poveikio nebūtų, tačiau vartojant ilgą laiką, net ir mažos koncentracijos gali kelti grėsmę. Būtent todėl vaistų netiesioginis ir nepageidaujamas pateikimas į žmogaus organizmą yra didelio susirūpinimo sulaukianti problema. Ateityje siūloma atlikti daugiau tyrimų susijusių su medikamentų ilgalaikio poveikio įvertinimu žmogui ir vandens organizmams [26].

Vaistai skirti vėžiniams susirgimams gydyti yra sukurti naikinti vėžinio audinio ląsteles, tačiau jie turi didelį neigiamą poveikį žmogaus organizmui, nes daugelis šių vaistų yra genotoksiški, mutageniški ir reprodukciją trikdančios, net ir mažomis koncentracijomis. Šių vaistų pateikimas į aplinką yra problematiškas poveikio žmogaus sveikatai atžvilgiu. Nors šaltiniuose pateikiama, kad poveikis aptinkamas tik tuomet kai koncentracijos yra panašios kaip gydytojų rekomenduojamos dozės, tai dar nereiškia, kad veikiant ilgą laiką mažomis koncentracijomis nebus padaroma žala organizmui [26][29].

Dažnai naudojami antibakteriniai medikamentai, gali sukelti bakterijų atsparumą žmogaus organizme. Yra atliktų tyrimų, kurių metu buvo aptinkama antibakteriniams medikamentams atsparių mikroorganizmų kiaulių išmatose. Tai reiškia, kad kiaulių organizmai, per agrokultūrose esančius antibakterinius medikamentus, tapo atsparūs šių medikamentų veikimui – naikinti kenskmingas bakterijas organizme. Tyrimo metu padarytos išvados, kad atsparumas medikamento veikimui gali būti perduodamas žmogui [26].

Analogiškas nepageidaujamas šalutinis poveikis yra ir vandenyje ar agrokultūrose aptikus antibiotikus. Naudojant kiekvieną dieną, ilgą laikotarpį, net ir mažomis koncentracijomis, kurios teigiama, jog nedaro toksinio poveikio žmogaus organizmui, iškyla didelė tikimybė, kad žmogaus organizmas įgaus atsparumą antibiotikų veikimui. To pasekoje, įprasti, susirgimų atveju naudojami antibijotikai taps neveiksmingi, o tai sukels problemų ne tik farmacininkams, bet ir aplinkai. Įgavus atsparumą gali pradėti vystytis įvairūs nauji susirgimai, kuriems gydyti reikės naujų efektyvių medikamentų, kurie po panaudojimo pateks į aplinką. Tokia problema taptų cikliška ir vis didėjanti [26][27].

Dar vienas rodiklis nuo kurio priklauso koks bus medikamentų, esančių geriamajame vandenyje, ar maisto produktuose yra – žmogaus amžius. Skirtingo amžiaus žmonių kategorijos pasižymi skirtingomis imuninės sistemos savybėmis. Zhi-HaoWen'as ir jo kolegos ištyrė iš nuotekų valyklų į geriamąjį vandenį patekusių medikamentų poveikį žmonių amžiui. Tyrimo metu pagal blogiausio atvejo scenarijų, pateikiamos didžiausios medikamentų vandenyje aptiktos koncentracijos: ibuprofeno 55,8 ng/L; ketoprofeno 81,3 ng/L; diklofenako 30 ng/L; klofibrinės rūgšties 5,5 ng/L [30]. Pagal šias koncentracijas apskaičiuotos priimtinos paros dozės (ADI) ir nuo amžiaus priklausantys rizikos koeficientai (RQ). Žemiau pateikiamas tyrimo metu gautas grafikas, kuriame vaizduojama toksiškumo rizika, priklausomai nuo individų amžiaus.



10 paveikslas. Žmogaus toksiškumo rizikos įvertinimas, priklausomai nuo amžiaus [30].

Grafike pateikiami sutrumpinimai: IBP – ibuprofenas, KEP – ketoprofenas, NPX – naproksenas, DFC – diklofenakas, CA – klofibrinė rūgštis. Grafike matome, kad didžiausią riziką sukelia dažnai, nuo skausmo naudojamas, nereceptinis vaistas – diklofenakas. Didžiausia rizika pagal žmogaus amžių tenka vaikams iki metų. Vaikai iki metų, lyginant su suaugusių žmonių grupe nuo 21 iki 65 metų, turi 5 kartus didesnę riziką neigiamam diklofenako poveikiui [30]. Nors pagal pateikiamus skaičiavimų rezultatus, vaistų koncentracijos neviršija rekomenduojamų medikamentų paros dozių, teigiama, kad

jautresnėms žmonių grupėms, tokioms kaip vaikai ir besilaukiančios moterys, tai gali kelti susirūpinimą [31]. Žemiau esančioje lentelėje pateikiami medikamentų pavadinimai, minimali ir maksimali kliniškai galima medikamento dozė, taip pat dozė, kurią žmogus pasisavina iš vandens. Collier'is savo tyrime pateikia tuometinėje literatūroje analizuotas medikamentų koncentracijas geriamajame vandenyje. Pagal gautus rezultatus, parenkamos didžiausios koncentracijos, siekiant įvertinti scenarijų blogiausiu atveju. Maksimalus tenkantis medikamento kiekis dienai apskaičiuojamas priimant, kad per dieną vandens išgeriama 2 l. Kadangi nėštumo metu rekomenduojama gerti daug skysčių, besilaukiančios moterys pasisavina daug daugiau medikamentu kartu su vandeniu [32].

4 lentelė. Medikamentų pasisavinimas iš vandens, pagal minimalią klinikinę dozę [32].

Medikamentas	Medicininė paskirtis	Minimali klinikinė dozė		Maksimalus tenkantis kiekis iš vandens	
		Vaikams (mg)	Suaugusiems (mg)	Dienai (µg)	Metams (µg)
Etinylestradiolis	Kontracepcija	nerekomenduojama	0,02	0,01	4
Klofibrinė rūgštis	Lipidų mažinimui	nenustatyta	500	0,01	4
Diklofenakas	Analgetikas	nenustatyta	100	4	1460
Ciklofosfamidą	Nuo vėžinių ligų	4	32	0,292	107
Sulfametoksazolis	Antibiotikas	270	800	2,00	730
Aspirinas	Analgetikas	25	50	3,02	1100
Diazepamas	Raminamieji	1	2	0,47	172
Ibuprofenas	Analgetikas	100	200	24,0	9000
Eritromicinas	Antibiotikas	250	250	0,1	36,5

Iš gautų rezultatų tampa aišku, kad vaikams vaistų pasisavinimas iš vandens turi daug didesnę toksišką poveikį nei suaugusiems, kadangi daugelio vaistų nerekomenduojama kliniškai naudoti arba jų rekomenduojama dienos dozė yra palyginti maža. Daugiausia iš vandens pasisavinama ibuprofeno (per dieną – 24 µg, per metus – 9000 µg) ir diklofenako (per dieną – 4 µg, per metus – 1460 µg).

Vaikams iškyla grėsmė, nes daugelis vaistų dažniausiai yra nerekomenduojami arba nenustatyto poveikio. Viena iš daugelio tokių medikamentų rūšių yra kontraceptinės tabletės (sintetiniai estrogenai). Sintetiniai estrogenai užterštoje aplinkoje augantys vaikai pradeda anksčiau bręsti [33].

Daugumoje šaltinių vis tik teigiama, kad nėra pagrindo dideliam susirūpinimui dėl medikamentų patekimo į vandenį ar vandens organizmus, nes aptinkamos koncentracijos yra labai mažos (ng/L). Tačiau toks mąstymas nėra teisingas. Nesiimant jokių priemonių medikamentų pašalinimui iš vandens, jų koncentracijos metams bėgant tik didės, nes farmacijos pramonė niekada nenustos klestėti. Atsiras vis naujų medikamentų, kurie pateks į vandens šaltinius ir vandens organizmus.

Vandens organizmams daroma žala yra ištirta ir vis dar analizuojama. Tuo tarpu trūksta atliktų tyrimų, kuriuose būtų vertinamas mažų koncentracijų medikamentų ilgalaikis poveikis žmogaus organizmui.

1.5.4 Dažniausiai taikomos technologijos medikamentų pašalinimui iš vandens.

Diklofenakas ir kiti į stebėjimo sąrašą įtraukti medikamentai pasižymi aukštu poliškumu ir tirpumu vandenyje. Būtent dėl šių savybių pilnai pašalinti šį vaistą iš vandens tampa praktiškai neįmanoma, ypač kai koncentracijos yra labai mažos. Naudojant tradicinius vandens valymo įrenginius efektyviai pašalinti mažas koncentracijas yra neįmanoma. Bendras vidutinis išvalymo efektyvumas yra apie 60 % [34]. Palaipsniui kuriamos naujos technologijos, kurios medikamentų pašalinimo iš vandens efektyvumą pagerintų iki daugiau, nei 95 % [34]. Iki šiol daugybė pažangių metodų, tokių kaip: fotodegradacija, koaguliacija – flokuliacija, biodegradacija, chloravimas, ozonavimas ir pažangioji oksidacija, taikomi vaistų skaidymui arba pašalinimui iš vandens. Pagrindinis šių metodų trūkumas yra tas, kad procesų metu susidaro įvairūs toksiški šalutiniai produktai [35]. Labiausiai vaistų pašalinimui iš vandens pasiteisina nesudėtingi, patikimi ir ekonomiškai taupūs sorbavimo metodai. Geriausiomis adsorbcijos savybėmis pasižymi oksiduota aktyvuota anglis [34]. Tai ypač dažnai naudojamas sorbentas diklofenako pašalinimui iš vandens. Oksiduota aktyvinta anglis yra lengvai paruošiama, nebrangi ir nesunkiai regeneruojama [35].

Dažniausiai naudojamos pažangiosios technologijos:

1. Adsorbcija;
2. Membranos;
3. Oksidacija;
4. Biologinis skaidymas;

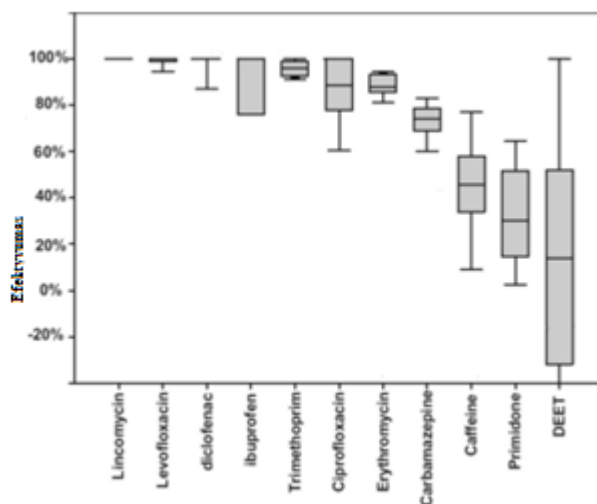
Kiekvienos technologijos atveju analizuojamas pašalinimo efektyvumas ir pritaikomumas, šiuo metu aktualiams, stebėjimo sąraše esantiems, medikamentams.

Direktyvos (2013/39/ES) stebėjimo sąraše esantys medikamentai:

- Diklofenakas (CAS 15307–79–6);
- 17-beta-estradiolis (E2) (CAS 50–28–2);
- 17-alfa-etinilestradiolis (EE2) (CAS 57–63–6)[13].

1. Adsorbcija. Vienas iš svarbiausių aspektų vertinant adsorbcijos procesą yra adsorbcinė kinetika. Keletas atliktų tyrimų, analizuojant medikamentų adsorbciją aktyvuotąja anglimi, aprašytų literatūroje kreipia dėmesį ne tik į adsorbcinę gebą, bet ir į mechanizmus nuo kurių priklauso medikamento pernaša sorbente.[36]

a) Adsorbcija naudojant aktyvuotą anglį. Aktyvuota anglis (AA) yra dažniausiai naudojamas sorbentas dėl savo didelio porėtumo ir aktyvaus paviršiaus ploto. Dėl šių parametų AA pasižymi aukšta adsorbcine geba ir efektyvumu šalinant įvairius medikamentus iš vandens. Naudojant šį sorbentą galima pasiekti didesnę, nei 90 % efektyvumą, tačiau jis priklauso nuo sorbuojamų medikamentų savybių. [37]



11 paveikslas. Skirtingų medikamentų pašalinimo efektyvumas naudojant AA. [37]

Svarbus veiksnys įtakojantis medikamentų pašalinimo efektyvumą yra medžiaga iš kurios gaminama aktyvinta anglis. Žemiau esančioje lentelėje pateikiamas diklofenako pašalinimo efektyvumas priklausomai nuo aktyvintos anglies šaltinio.[37]

5 lentelė. Diklofenako pašalinimo efektyvumas priklausomai nuo aktyvintos anglies šaltinio. [37]

AA Šaltinis	Medikamento pavadinimas	Šalinimo efektyvumas, %
Alyvuogių atliekų išspaudos	Diklofenakas	91
Calgon Filtrasorb 400	Diklofenakas	5

Pagrindinis privalumas medikamentų pašalinimui naudojant aktyvintą anglį yra tai, kad adsorbcijos metu nesusidaro toksiški ar mediciniškai aktyvūs šalutiniai produktai. Remiantis literatūroje pateiktais pavyzdžiais, skirtingos rūšies aktyvintos anglis demonstruoja aukštą sorbcinę gebą šalinant įvairius antibiotikus. Didėjant sorbento hidrofobiškumui ir mažėjant deguonies procentiniam kiekiui, sorbcinė geba – didėja [36].

b) Adsorbicija naudojant medžio anglį. Tai anglies pagrindu pagaminta medžiaga, dažniausiai naudojama daliniam grunto pakeitimui. Kaip ir dauguma anglies pagrindu pagamintų medžiagų, medžio anglis gaminama pirolizės proceso metu, be deguonies, aukštoje temperatūroje kaitinant biomase. Pastaraisiais metais tiriamos medžio anglies panaudojimo galimybės medikamentų šalinimui iš vandens. Pirolizės sąlygos yra pagrindinės charakteristikos, kurios turi įtakos anglies sorbcinei gebai ir efektyvumui iš vandens šalinant medikamentus. Naudojant tas pačias eksperimento sąlygas, medžio anglis, kuri nebuvo termiškai aktyvuota, pasiekė 35 % medikamentų pašalinimo efektyvumą, tuo tarpu, medžio anglis, kuri buvo termiškai apdorota pasiekė 16 % efektyvumą. Šie rezultatai susija su terminės aktyvacijos poveikiu medžio anglies hidrofilinėms ir hidrofobinėms savybėms. Terminės aktyvacijos metu galima pakeisti dalelių dydį ir porėtumą, o tai turi įtakos medikamentų šalinimo iš vandens efektyvumui. Medžio anglis pasižymi sorbciniu selektyvumu, tačiau kartais, kai medikamentų nepavyksta pašalinti naudojant aktyvintą anglį, medžio anglis tampa puikus pasirinkimas[37].

c) Adsorbicija anglies nano vamzdeliais. Anglies nano vamzdeliai (*angl. carbon nanotubes, CNT*) yra anglies alotropai su grafitinio tipo struktūra, nuo kurios laipsnio, diametro, vidinės geometrijos ir fizikocheminių savybių priklauso medikamentų pašalinimo iš vandens sorbcinė geba. Dažniausiai CNT apibūrinami kaip vienasluoksniai ir daugiasluoksniai. Vienasluoksnių (SWNT) vidinis diametras yra apie 1 nm, o daugiasluoksniai (MWNT) nano vamzdeliai yra sudaryti iš keletos koncentriškų vamzdelių arba laminuoto grafito sluoksnių. Panašumas su anksčiau nagrinėtomis adsorbcinėmis medžiagomis yra tas, kad sorbcinės medikamentų šalinimo savybės šiuo atveju, taip pat labai priklauso nuo medžiagos, kuri naudojama gaminant anglies nano vamzdelius. Paviršiaus plotas taip pat yra labai svarbus parametras įtakojantis anglies nano vamzdelių efektyvumą medikamentų pašalinimui iš vandens. Paviršiaus plotas tokiam sorbente dažniausiai priklauso nuo sluoksnių struktūros, net jei šalinamas tas pats medikamentas. Daugiasluoksniai nano vamzdeliai gali būti paruošiami iš vienasluoksnių nano vamzdelių cheminiais procesais padidinant kontakto zonas keletą kartų, tuo pačiu padidinant aktyvių zonų kiekį. Tokiu būdu padidinamas sorbcijos efektyvumas. Šioje srityje atliktų tyrimų kolkas yra mažai, todėl nėra visiškai iširtos šių sorbentų savybės ir efektyvumas šalinant individualius medikamentus. Ateityje galimos tyrimų kryptis, kurių metų būtų analizuojami sorbciniai efektyvumai į anglies nano vamzdelius įterpiant geležies nano daleles teršalų skaidymui pagerinti[37].

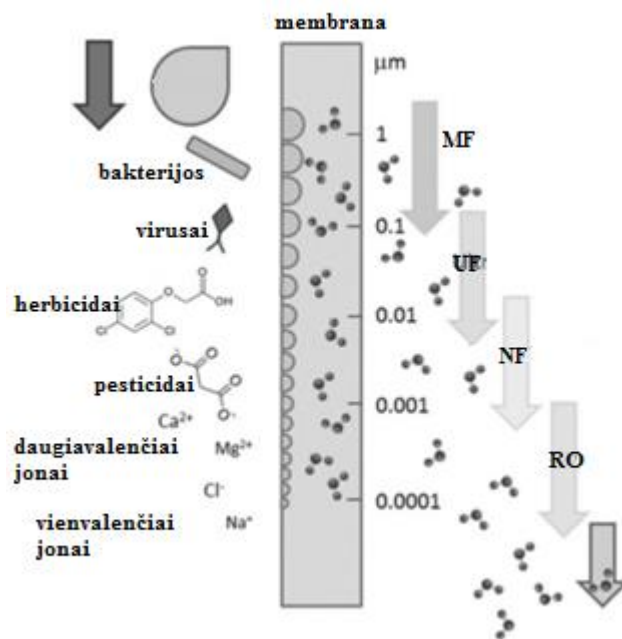
d) Kiti adsorbentai. Literatūroje aprašoma keletas kitų adsorbentų, naudojamų medikamentų pašalinimui iš vandens. Dažnai naudojami kiti sorbentai yra zeolitai, mezo ir mikro porų medžiagos, dervos ir metalų oksidai. Kaip ir aukščiau išvardintuose sorbentuose, svarbu iš kokios medžiagos gaminamas sorbentas, nes tai sąlygoja tokius parametrus kaip: porų dydis, metalinė ar nemetalinė prigimtis ir gebėjimas priderinti prie antrinės valymo technologijos. Adsorbento struktūra turi didelę įtaką proceso efektyvumui. Pagrindinė problema yra šių sorbentų patvarumas. Daugeliu atveju natūralios medžiagos yra netinkamos ilgalaikiam naudojimui. Siekiant sumažinti ekologinį pėdsaką.

Pradedama tirti natūralių, chemiškai ir fiziškai modifikuotų medžiagų naudojimą medikamentų sorbavimui iš vandens. Modifikavus tokias medžiagas sukuriamos nano medžiagos, kurių efektyvumas yra ženkliai didesnis, nei iki šiol naudotų medžiagų [37].

6 lentelė. Diklofenako pašalinimo efektyvumas naudojant polimerus[37].

Adsorbento pavadinimas	Medikamento pavadinimas	Šalinimo efektyvumas, %
Polimeras su įterptomis molekulėmis	Diklofenakas	99
Polimeras be įterptų molekulių	Diklofenakas	15

2. Membranos. Membranų veikimo principas pagrįstas hidrostatinio slėgio panaudojimu, skysčiui tekant per pusiau pralaidžią membraną. Membranos sulaiko didelės molekulinės masės medžiagas, o vandenį ir mažos molekulinės masės medžiagas – praleidžia. Membraninis filtravimas skirstomas į ultrafiltravimo (UF), nanofiltravimo (NF), mikrofiltravimo (MF), osmozės (FO) ir atvirkštinės osmozės (RO) procesus. 12 paveikslas vaizduoja skirtingų tipų membranų porų dydžius, jų intervalus ir tipinius vandenyje esančius teršalus, kurie pašalinami priklausomai nuo membranų porų dydžių.



12 paveikslas. Membranų tipai, porų dydžių intervalai ir pašalinamų teršalų rūšys.[37]

a) Mikrofiltravimas. Tai dažnai naudojamas būdas, nes filtravimui pakanka atmosferinio slėgio. Nepaisant šio privalumo, mikromembranos negali pašalinti teršalų, kurių dydis yra mažesnis, nei 1 µm, todėl šis metodas nėra tinkamas medikamentų likutinių koncentracijų šalinimui iš vandens[37].

b) Ultrafiltravimas. Šio tipo membranų porų dydis yra mažesnis nei mikromembranų, todėl jos iš vandens gali pašalinti nemažai teršalų. Teršalų šalinimo efektyvumas gali būti įvairus, priklausomai

nuo membranos ir šalinamų teršalų tipo. Pavyzdžiui, Bifenolio A pašalinimui naudojant polisulfono ir polivinilideno ultramembranas, pašalinimo efektyvumai buvo skirtingi. Polisulfono ultramembrana pašalino 75 %, o polivinilideno – 98 % medikamento [37].

c) Nanofiltravimas. Membranos gali būti naudojamos medikamentų šalinimui iš vandens, nes porų dydis yra mažas. Dažniausiai nanofiltravimo metu palaikomas žemas slėgis, todėl šis metodas ekonominiu požiūriu pranašesnis, nei prieš tai įvardintos membranos. Kai kurių medikamentų pašalinimo efektyvumas yra aukštesnis, lyginant su ultrafiltravimo membranomis [37].

d) Tiesioginė ir atvirkštinė osmozė. Tiesioginė (FO) ir atvirkštinė osmozė (RO) naudoja pusiau pralaidžią membraną vandeniui nuo ištirpusių teršalų pašalinti. Abiem atvejais osmosinio slėgio gradientas yra susijęs su filtravimo procesu. FO filtravimo proceso metu didesnės koncentracijos tirpalas skverbiasi link mažesnės koncentracijos tirpalo, esančio kitoje membranos pusėje. RO filtravimo procesas veikia dėl susidarancio hidraulinio slėgio, kuris skatina tirpalo prasiskverbimą pro membraną. Atvirkštinės osmosės filtravimas yra efektyvesnis, nes gali pašalinti mažesnes, nei 10 µm dydžio paprastas ir koloidines daleles [37].

Apžvelgiant visas membranas, kurios gali būti naudojamos medikamentų pašalinimui iš vandens, efektyviausios yra nano ir atvirkštinės osmosės membranos. Atvirkštinės osmosės membranų efektyvumas yra didesnis nei 80 % šalinant įvairius junginius [34]. Žemiau pateiktoje lentelėje išvardintos membranos naudojamos medikamentų šalinimui iš vandens, bei jų efektyvumai [37].

7 lentelė. Kai kurių medikamentų pašalinimo efektyvumai, naudojant skirtingo tipo membranas. [37]

Membranos tipas	Medikamento pavadinimas	Pašalinimo efektyvumas, %
UF	Diklofenakas*	26,5-53
	17a-etinilestradiolis (EE2)*	85
	Diklofenakas*	68
	EE2*	98
	E2	99
NF	17a-etinilestradiolis (EE2)	76,5-98
RO	17a-etinilestradiolis (EE2)	85-99

*efektyvumas priklauso nuo medžiagos naudojamos membranai pagaminti.

3. Oksidacija. Proceso metu gaminamos laisvųjų radikalų grupės reikalingos teršalų oksidavimui gali būti generuojamos skirtingais būdais ir naudojant skirtingas medžiagas. Pagrindinis pažangiosios oksidacijos požymis – hidroksilo radikalų gamyba, reakcijų naudojamų jų gamybai tipas ir eksperimento sąlygos [37].

a) Oksidacija chloru. Chloras yra nebrangi ir plačiai naudojama dezinfekcijos priemonė, kuri taip pat yra ir stiprus oksiduojantis agentas, kuris gali suskaidyti cheminius junginius. Chloro ir chloramino oksidacija sėkmingai taikoma daugelio medžiagų šalinimui iš vandens, tačiau svarbu paminėti, kad procesas yra selektyvus priklausomai nuo cheminės struktūros. Kai šalinami aukšto reakingumo junginiai, efektyvumas gali būti didesnis, nei 80 %, likę junginiai pašalinami – mažiau nei 20 % efektyvumu. Pagrindinis šio metodo trūkumas tai, kad chloras gali sureaguoti su natūraliomis organinėmis ir neorganinėmis medžiagomis vandenyje ir suformuoti šalutinius produktus, kurie yra kancerogeniški ir gali sukelti neigiamą poveikį organizmų reprodukcinei funkcijai [34].

b) Ozonas yra panašaus stiprumo oksidatorius ir dezinfekantas, tačiau jo efektyvumas šalinant medikamentus iš vandens, lyginant su oksidacija chloru, yra efektyvesnis ir šio proceso metu nesusidaro toksiški šalutiniai produktai. Ozonavimas yra vienas efektyviausių oksidacijos metodų. Daugiau nei pusę medikamentų gali pašalinti iki 95 % per dvi minutes. Didžiąją dalį likusių teršalų gali pašalinti daugiau, nei 50 % efektyvumu per 24 minutes [34]. Šiuo metu mokslininkai tiria ozono ir aktyvuotos anglies sistemos pritaikymą organinių teršalų šalinimui iš vandens. Viename iš tyrimų aprašomas šios sistemos pritaikymas diklofenako šalinimui iš vandens. Tyrimo metu paaiškėjo, kad taikant tik ozonavimą, diklofenakas efektyviai pašalinamas tik iki 40 % per 120 min. Papildomai naudojant aktyvuotąją anglį efektyvumas padidėja iki 95 % per 120 minučių [36].

c) Oksidacija naudojant UV spindulius, UV/H₂O₂ sistemą. UV šviesa reaguoja su vandeniu išskirdama hidroksilo radikalus, kurie efektyviai oksiduoja organinius junginius. UV technologija pašalina mažai teršalų, tačiau papildomai paveikiant vandenyje esančius teršalus, efektyvumas padidėja. Beveik visi junginiai pašalinami 50 % efektyvumu, o dalis junginių, net – 80 % efektyvumu. Efektyvumas priklauso nuo vandenilio peroksido dozės ir UV šviesos intensyvumo. Šis metodas gali būti taikomas tokių medikamentų kaip ibuprofenas ir diklofenakas šalinimui iš vandens [34]. Dauguma medikamentų, kurių cheminėje formulėje yra aromatinių žiedų, heteroatomų ir kitų funkcinų grupių, absorbuoja šviesos spindulius [36].

8 lentelė. Oksidacijos metodų efektyvumas šalinant efektyvumui.

Oksidacijos metodas	Medikamentas	Šalinimo efektyvumas, %
TiO ₂	Diklofenakas	90
Saulės šviesos fotokatalizė su TiO ₂	Diklofenakas	85
Fentono	Diklofenakas	95-98
Ozonavimas	Diklofenakas	98

Neterminė plazma. Tai yra vienas iš naujų būdų, taikomų medikamentų šalinimui iš vandens. Neterminė plazma gali būti generuojama elektrinės iškrovos metu tiesiogiai leidžiant ją į tirpalą, kuriame yra teršalai. Taip pat dujomis, kurios leidžiamos pro tirpalą su teršalais. Neterminė plazma yra aukšto efektyvumo metodas, tačiau retai taikomas dėl didelio energijos sunaudojimo [38].

4. Biologinis skaidymas. Efektyviausias biologinis teršalų skaidymas pasiekiamas naudojant aktyviojo dumblo, bei biologinio filtravimo sistemas. Sistemos gali būti aerobinės arba anaerobinės, priklausomai nuo teršalų tipo. Žemiau esančioje lentelėje pateikiami diklofenako pašalinimo efektyvumai naudojant aktyvųjį dumblą ir biologinį filtravimą. Nors aktyvusis dumblas yra dažniausiai naudojama biologinio skaidymo sistema, ištirtas biologinis filtravimas parodė geresnį diklofenako pašalinimo efektyvumą [37].

9 lentelė. Diklofenako šalinimo iš vandens efektyvumai, naudojant biologinį skaidymą. [37]

Tipas	Sistema	Medikamento pavadinimas	Pašalinimo efektyvumas, %
Aerobinis	Biologinis filtravimas	Diklofenakas	93
Aerobinis	Aktyviojo dumblo	Diklofenakas	75

1.5.5 Pluoštų taikymas medikamentų sorbavimui iš vandens.

Įvairių pluoštų taikymas nėra naujiena mėginant sorbuoti vaistus iš vandens. Dažniausiai buvo taikomi iš natūralių pluoštų pagaminti sorbentai, pvz.: cukranendrių ar kokoso [39]. Siekiant pagerinti sorbavimo efektyvumą pradėta ieškoti sintetinių alternatyvų, kurios pasižymėtų puikia sorbcine geba ir greitu vaistų pašalinimu iš vandens. Tokia alternatyva galėtų tapti elektriniu verpimu pagaminti pluoštai. Jų paviršiaus plotas ir porėtumas yra žymiai didesnis, lyginant su iki šiol naudojamais sorbentais. Verpimui naudojant bioskaidžius polimerus išvengtume atliekų išsiskyrimo į aplinką problemos [40]. Iki šiol literatūroje aprašyti elektroverpimu pagaminti pluoštai dažniausiai buvo naudojami kaip membranos vaistų ir kitokių organinių teršalų pašalinimui iš vandens [41]. Taip pat naudojami funkcinių grupių įterpimai elektrinio verpimo metu, siekiant pagerinti tam tikrų teršalų pašalinimą iš vandens [42][43].

Išanalizavus literatūroje pateiktus pavyzdžius, galima daryti prielaidą, kad atitinkamai modifikavus pagamintų pluoštų paviršius, juos galima pritaikyti diklofenako sorbavimui iš vandens. Tikėtina, kad tokie metodai galėtų pakeisti dažnai naudojamus aktyvuotos anglies sorbentus, tačiau šios hipotezės patvirtinimui reikalingi tolimesni tyrimai. Būtent šio tiriamojo darbo metu elektriniu verpimu pagaminti pluoštai, bus atitinkamai modifikuojami ir pritaikomi diklofenako sorbavimui iš vandens. Lygiagrečiai atliekami sorbcijos tyrimai su aktyvinta anglimi, padės atlikti sorbcijos greičio ir efektyvumo palyginimus su pasirinkto polimero pluoštu.

1.6. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Elektrinis verpimas – pluošto formavimo procesas, paremtas elektrohidrodinaminiu fenomenu, kurio metu, veikiant elektrosstatinėms jėgoms iš tirpiklinio polimero ar išlydyto polimero skysčio srovės suformuojamos vientisos pluošto gijos. Dažniausiai taikomi elektrinio verpimo metodai yra tirpiklinis ir betirpiklinis. Tirpiklinis verpimas nuo netirpiklinio iš esmės skiriasi dėl tirpiklio naudojimo polimerui ištirpinti. Taikant betirpikli elektroverpimą – tirpiklis nenaudojamas. Tokiu būdu išvengiama tirpiklio garavimo į aplinką, o tai yra pagrindinis tirpiklinio verpimo trūkumas. Jei svarbus metodo paprastumas ir žema kaina, tuomet geriau rinktis tirpiklinį metodą.

Tirpiklinio verpimo standas yra panašios sandaros, kaip ir betirpiklinio elektrinio verpimo. Jį sudaro tie patys pagrindiniai elementai, išskyrus ventiliacijos angą ir polimero šildymo/tirpinimo zoną. Renkantis polimerą, kuris bus naudojamas pluošto gaminimui, svarbu atsižvelgti į polimero molekulinę masę, tempimo jėgas, klampą ir kitus svarbius parametrus, kurie turi įtakos jo formavimui. Gaminant pluoštą svarbu parinkti tinkamas sąlygas elektroverpimo procesui, kadangi jos įtakoja pluošto sandarą, gijų vidutinį storį ir morfologiją. Pagrindiniai parametrai, turintys įtakos pluošto morfologijai ir verpimo proceso stabilumui yra naudojama įtampa, atstumas iki kolektoriaus, naudojamos adatos diametras, polimero tekėjimo debitas ir aplinkos temperatūra, bei drėgmė.

Sekantis svarbus etapas, tai tinkamas pagamintų pluoštų panaudojimas. Dėl didėjančio medikamentų kiekio vandenyje, atsirado priežastis medikamentus įtraukti į direktyvos 2000/60/EB stebėjimo sąrašą. Kas keturis metus komisijai atnaujinus teršalų sąrašus, atsiranda galimybė medikamentus iš stebėjimo sąrašo perkelti į prioritetinių medžiagų sąrašą. Teršalai į prioritetinį sąrašą patenka, kai išanalizuojamas daromas neigiamas poveikis aplinkai ir žmogui. Pirmą kartą į stebėjimo sąrašą įtraukti trys medikamentai, tarp kurių yra dažnai naudojamas priešuždegiminis vaistas – diklofenakas. Iki šiol nėra galutinai ištirtas galimas neigiamas medikamentų poveikis žmogui, kai pasisavinamo medikamento koncentracija labai maža. Neigiamas medikamentų poveikis vandens organizmams ištirtas, tačiau poveikis žmogui – nepakankamai.

Diklofenakui ir kitiems vaistams atsidūrus prioritetinių medžiagų sąraše, jiems būtų taikomos ribinės koncentracijų vertės vandenyje. Nustačius ribines koncentracijas, nuotekų valykloms reikėtų taikyti įvairias technologijas vaistų pašalinimui. Kadangi medikamentų koncentracijos vandenyje yra nedidelės, taikomos technologijos turi būti labai efektyvios. Įprastos technologijos tampa nepajėgios mažų koncentracijų galutiniam pašalinimui, todėl šiuo metu kuriamos įvairios technologijos, kurios būtų orientuotos būtent į vaistų pašalinimą iš vandens. Vienas iš tokių metodų galėtų būti elektroverpimo būdu pagaminto pluošto taikymas diklofenako ir kitų medikamentų šalinimui iš vandens.

2. TYRIMO METODIKA

Tiriamąo darbo metodinėje dalyje aprašoma darbo stendo sandara ir eksperimento eiga, parenkamos optimaliausios sąlygos pluošto gamybai, taip pat pateikiami stebimi parametrai, aprašomas pasirinktas polimeras ir tirpikliai.

Tiriamąo darbo metodika susideda iš šių dalių:

- Tyrimo stendo aprašymas;
- Eksperimento vykdymas;
- Optimaliausių sąlygų parinkimas pluošto gamybai;
- Pasirinkto polimero pluošto gamyba;
- Pluošto morfologijos tyrimas, naudojant mikroskopą.

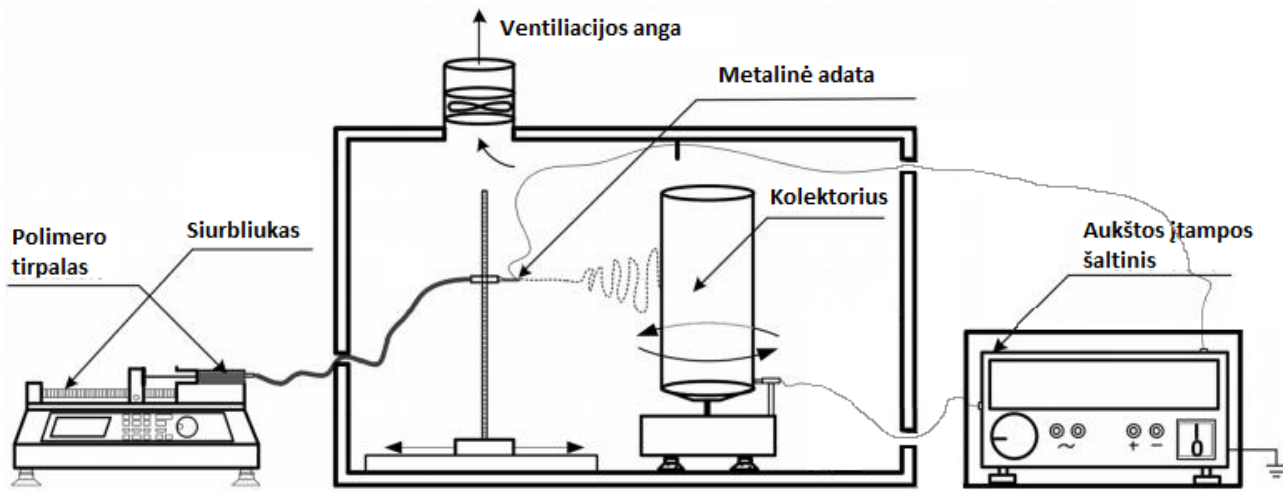
2.1. Biopolimero pluošto gamyba

2.1.1 Eksperimento vykdymas

Atitinkamas kiekis polimero granulių sudedama į stiklinį mėgintuvėlį, supilami atitinkami kiekiai pasirinktų tirpiklių. Mėginys šildomas ir maišomas elektrinėje magnetinėje maišyklėje, temperatūra apie 50 °C, o tirpinimo laikas priklauso nuo polimero koncentracijos. Ištirpęs polimeras surenkamas 10 ml švirkštu, kuris vėliau įstatomas į automatinį siurbliuką. Prie švirkšto prijungiama šlangutė, kurios kitas galas pritvirtinamas prie adatos. Adata prijungiama prie aukštos įtampos šaltinio. Aukštos įtampos šaltinis taip pat prijungtas prie besisukančio kolektoriaus, kuris yra padengiamas aliuminio folija. Automatinis siurbliukas silikoninė šlangutė pripildoma polimero tirpalu iki tol kol tirpalas pradeda pamažu lašėti pro adatą. Tuomet, nustatomas reikalingas tekėjimo debitas, nuvalomas adatos galiukas ir įjungiamas aukštos įtampos šaltinis ir taip pat kolektoriaus sukimasis.

Tyrimo stendą sudaros šios pagrindinės dalys:

- Plastikinis švirkštas pripildytas ištirpintu polimeru (10 ml);
- Automatinis siurbliukas polimero išspaudimui iš švirkšto (LongerPump®, LSP01-1A);
- Silikoninė šlangutė;
- Metalinė adata 90 ° kirstu galu (Kahnetics®, KDS2112P; KDS2312P; KDS2512P);
- Metalinis stovas ant kurio įtvirtinama adata (jo padėtis reguliuojama siekiant pakeisti atstumą nuo adatos iki kolektoriaus);
- Ventiliacijos anga stendo viršuje;
- Vertikalus besisukantis metalinis kolektorius;
- Aukštos įtampos šaltinis.



13 paveikslas. Tyrimo metu naudotas tirpiklinio elektrinio verpimo stendas. [44]

2.1.2 Charakteristikos

Tirpikliniame elektriniame verpime naudojamos polikaprolaktono (PCL) polimero granulės, kurių molekulinė masė yra 80 000 g/mol. Šis biopolimeras pasirinktas dėl savo ilgos irimo trukmės, lyginant su kitais biopolimerais. Taip pat polimeras buvo pasirinktas atsižvelgiant į lydymosi temperatūrą (10 lent.). PCL yra tokios pat irimo trukmės kaip ir PLLA, tačiau lydymosi temperatūra yra ženkliai mažesnė, todėl PCL polimerą lengviau ištirpinti.

10 lentelė. PLLA ir PCL polimerų lydymosi temperatūros palyginimas. [45]

Polimeras	Lydymosi temperatūra, °C	Irimo trukmė, mėn.
PLLA	173-178	>24
PCL	58-63	>24

PCL polimeras gali būti įvairios molekulinės masės, tačiau nuo to priklauso lydymosi temperatūra ir tempimo jėga. Pasirenkamas polimeras, kurios molekulinė masė yra 80 000 g/mol, nes jo tempimo jėga yra didesnė, todėl pluoštas pagamintas iš šio polimero bus mechaniškai atsparesnis.

11 lentelė. PCL polimero tempimo jėga priklausomai nuo molekulinės masės. [46]

Molekulinė masė, g/mol	37 000	50 000	80 000
Tempimo jėga, kg/cm ²	140	360	580

Pasirinkti tirpikliai yra acetonas, dimetilformamidas ir šių tirpiklių mišinys. Eksperimento pradžioje buvo naudojamas acetonas, tačiau verpimo metu buvo sunku nustatyti tinkamas sąlygas tolygiam pluošto gaminimui. Todėl nuspręsta acetoną pakeisti mažiau lakiu tirpikliu – dimetilformamidu (DMF) (13 lentelė). Naudojant DMF kaip polimero tirpiklį pastebėta, kad verpimas taip pat nėra tolygus, susiformuoja daug lašelių. Dėl šių priežasčių nuspręsta naudoti tirpiklio mišinį,

kur DMF ir AC santykis 1:1. Šiuo atveju verpimas taip pat nestabilus dėl lakaus tirpiklio kiekio. AC kiekis dar labiau sumažinamas ir pasirenkamas mišinio santykis yra DMF/AC 6:4. Naudojant tokio santykio tirpiklio mišinį verpimas tampa tolygus ir nenutrūkstamas.

12 lentelė. PCL tirpikliai ir tirpinimo sąlygos. [47]

Tirpiklis	Tirpinimo temperatūra, °C	Tirpinimo laikas, min
DMF	80	10
NMP	80	30
THF	40	10
DCM	Kambario temperatūra	2
AC	50	10
CF	80	2

13 lentelė. Tirpiklių parametų palyginimas. [47]

Tirpiklis	T_b , °C	ε (20 °C)	Laidumas, Scm^{-1}
DMF	152,8	36,7	$1,59 \cdot 10^{-7}$
NMP	202,2	32,2	$6 \cdot 10^{-7}$
THF	64	7,58	$1,5 \cdot 10^{-8}$
DCM	40	9,1	$4,31 \cdot 10^{-11}$
AC	56	20,7	$2 \cdot 10^{-8}$
CF	61,7	5,2	0

Verpiami skirtingų PCL koncentracijų tirpalai, priklausomai nuo verpimo stabilumo keičiami parametrai yra įtampa, atstumas iki kolektoriaus, adatos diametras, polimero tekėjimo greitis. Taip pat buvo keičiamas tirpiklių mišinio sudedamųjų dalių santykis, siekiant pagerinti verpimo procesą. Papildomai naudojamas tyrimo stendo šildymas, siekiant greičiau išdžiovinti pluoštą ir taip išvengti gijų sulipimo tarpusavyje.

Tekėjimo debitas ir atstumas iki kolektoriaus keičiamas atsižvelgiant į verpimo stabilumą ir Teiloro kūgio formavimąsi.

Adatos kalibras parenkamas atsižvelgiant į polimero koncentraciją. Didesnės koncentracijos polimerams pasirenkamos adatos mažesniu kalibru. Pirmas skaičius ant adatos pakuotės žymi adatos kalibrą*, t.y. jos vidinį skersmenį (pvz. 18, 20, 22), kuo didesnis šis skaičius, tuo siauresnis yra adatos skersmuo. Adatų dydžiai paprastai siekia nuo 15 iki 30. [48]

Naudojamų adatų galai yra 90° kampo. Vidinis adatų diametras priklausomai nuo kalibro pateikiamas lentelėje 14.

14 lentelė. Vidinis adatos diametras pagal kalibrą. [49]

Adatos kalibras	Vidinis diametras, mm
22	0.41
22s	0.168
22.5	0.52
23	0.34
23s	0.116
23.5	0.44
24	0.31
24.5	0.41
25	0.26
25s	0.153

Tyrimo metu stebimi ir fiksuojami skirtingos koncentracijos ir tirpiklių polimero tirpalo verpimo parametrai: verpimo metu naudojama įtampa, polimero tekėjimo debitas, atstumas iki kolektoriaus, adatos kalibras, temperatūra darbo stende, aplinkos drėgmė.

15 lentelė. Verpimo metu stebimi ir keičiami parametrai. 1 dalis.

Eil. nr.	Polimero konc., %	Tirpiklis	Įtampa, kV	Tekėjimo debitas, ml/h	Atstumas iki kolektoriaus, cm	Džiovinimas	Pastabos
1	15	DMF/AC 6:4	26	4,5-5	<20	+	
2	15	DMF/AC 6:4	26	4,5-5	<20	-	
3	15	DMF/AC 6:4	28	4,5	20	+	
4	15	DMF/AC 6:4	29	4,5	23	+	
5	15	DMF/AC 6:4	30	5	20	+	storas
6	15	DMF/AC 6:4	30	4,5	28	+	plonas
7	17,5	DMF/AC 6:4	30	4,7-5	20-21	+	
8	17,5	DMF/AC 6:4	30	4,7-5	20-21	-	
9	20	DMF/AC 6:4	30	5	21	+	
10	20	DMF/AC 6:4	30	5	21	-	
11	10	DMF/AC 1:1	20-22	4,2	15	-	
12	10	DMF	30	1,7-2,2	23	-	
13	10	AC	20	1,5-2,5	15	-	
14	15	DMF	28-30	1,9	20-25	-	
15	20	DMF	22-30	0,8	24	-	

16 lentelė. Verpimo metu stebimi ir keičiami parametrai. 2 dalis.

Eil. nr.	Polimero koncentracija, %	Tirpiklis	Adatos kalibras*	Temperatūra, °C	Aplinkos oro drėgmė stende, %
1	15	DMF/AC 6:4	25	27,1	42
2	15	DMF/AC 6:4	25	27,1	42
3	15	DMF/AC 6:4	25	36,7	40
4	15	DMF/AC 6:4	25	39,2	38
5	15	DMF/AC 6:4	23	32-36,5	41-36
6	15	DMF/AC 6:4	25	39,4	38
7	17,5	DMF/AC 6:4	25	31,1-40	43-41
8	17,5	DMF/AC 6:4	25	31,1-40	43-41
9	20	DMF/AC 6:4	23	20-30,8	45-41
10	20	DMF/AC 6:4	23	20-30,8	45-41
11	10	DMF/AC 1:1	25	20,5	50
12	10	DMF	25	20,8	45
13	10	AC	23	20,6	54
14	15	DMF	25	20,7	48
15	20	DMF	21 ir 23	19,6	47

2.2. Biopolimero pluoštų sorbcinių savybių tyrimas

Atsižvelgiant į literatūrinėje dalyje aptartą prioritetinių vaistų aktualumą, nuspręsta pagamintą pluoštą pritaikyti dažnai naudojamo, stebėjimo saraše esančio, medikamento – diklofenako šalinimui iš vandens.

Tyrimo metu išanalizavus pagamintų pluoštų gijų storius ir savybes, diklofenako sorbavimui iš vandens pasirenkami du pluoštai – storiausių ir ploniausių gijų. Pluoštas Nr.1 yra 15 % PCL, kurio vidutinis gijų storis yra 7,55 μm , antras pasirinktas pluoštas yra Nr.5 – 15 % PCL, kurio vidutinis gijų storis yra 13,84 μm . Įprastomis savybėmis pasižymintis PCL pluoštas nėra pritaikytas diklofenako sorbavimui iš vandens. Norint pagamintą pluoštą pritaikyti diklofenako sorbavimui iš vandens, reikia atitinkamai modifikuoti pluošto paviršių. Ozonuoiant pluošto paviršių, prijungiamos hidroksilo grupės, dėl kurių polikaprolaktonas tampa puikus sorbentas diklofenako šalinimui iš vandens.

Pluošto paviršiaus modifikavimui naudojamas ozono generatorius – „Ozone Purifier GL-3188A“. Ozonavimo trukmė, kiekvienam mėginiui yra skirtinga: 0; 10; 30; 60; 90 min.

Abu pluoštai verpiami po 1 valandą, vėliau pasveriami ir padalinami į vienodus bandinius po 50 mg. Diklofenako tirpalui su vandeniu pasigaminti naudojamas distiliuotas vanduo ir natrio diklofenako druska (318,13 g/mol), kuri užsakyta iš cheminių medžiagų tiekėjo „Sigma-Aldrich“.

Lygiagrečiai vykdomam palyginamajam sorbavimo tyrimui, naudojamas populiariausias sorbentas – aktyvintoji anglis, kurios dalelių dydis yra nuo 0,5 mm iki 1,5 mm. Anglis prieš bandymą buvo išplauta ir išdžiovinta. Sorbavimo tyrimas vykdomas naudojant skirtingus anglies kiekius nuo 10 iki 50 mg.

Pluošto mėginiai po ozonavimo merkami į ~30 ml tūrio stiklinius buteliukus pripildytus diklofenako tirpalu. Stikliniai buteliukai sandariai užsukami ir įtvirtinami į mėginių purtytuvą („Ika labortechnik HS 250 basic“) tolygiam maišymuisi viso tyrimo metu. Purtymas vykdomas 210 judėsių per minutę greičiu.

Mėginių koncentracijos nustatymui naudojamas UV spektrofotometras („Spectronic Genesys 8“). Fiksuojama UV spindulių absorbcija prie 290 nm bangos ilgio. Diklofenako adsorbcija matuojama nuo 5 iki 30 minučių intervalais. Analogiški matavimai vykdomi sorbavimui naudojant aktyvuotąją anglį. Naudojant žinomos koncentracijos diklofenako tirpalus, sudaromas kalibracinis grafikas, pagal kurį išmatuotas absorbcijos vertes, perskaičiuojamos į diklofenako koncentracijas.

2.2.1 Sorbcinės gebos ir kinetikos skaičiavimai

Sorbacinė geba apskaičiuojama gautiems rezultatams taikant Langmuir'o ir Freundlich'o adsorbcijos modelius[50]. Šių modelių lygtys nurodytos žemiau pateiktoje lentelėje.

17 lentelė. Langmuir'o ir Freundlich'o adsorbcijos modeliai.

Pavadinimas	Nelinijinė forma	Linijinė forma	Grafikas	S	L
Langmuir	$q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot c_e}{1 + K_L \cdot Q_m}$	$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_m} + \frac{c_e}{Q_m}$	$\frac{c_e}{q_e}$; c_e	$\frac{1}{Q_m}$	$\frac{1}{K_L \cdot Q_m}$
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e$; $\log c_e$	$\frac{1}{n}$	$\log K_F$

S – pasvirimo kampas; L – taškas, kuriame kerta ordinačių ašį.

Čia:

q_e – gramo sorbento adsorbuotos medžiagos kiekis, pasiekus pusiausvyrą (mg/g);

C_e – substrato koncentracija skystyje, pasiekus pusiausvyrą (mg/L);

K_F – Freundlich'o konstanta, adsorbento sorbcinė geba (mg/g);

n – Freundlich'o konstanta, parodanti adsorbcijos modelio tinkamumą;

Q_m – maksimalus sorbuojamos medžiagos kiekis, reikalingas monosluoksniui ant sorbento paviršiaus susiformuoti (mg/g);

K_L – Langmuir'o konstanta susijusi su jungimosi vietų giminingumu (L/mg).

Adsorbcijos kiekis pasiekus pusiausvyrą (q_e) apskaičiuojamas pagal šią lygtį:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{M} \quad (1)$$

Čia:

C_0 – pradinė tirpinamos medžiagos koncentracija tirpale (mg/L);

C_e – tirpinamos medžiagos koncentracija tirpale, pasiekus pusiausvyrą (mg/L);

V – tirpalo tūris (L);

M – sauso adsorbento svoris (g).

Adsorbcijos kinetika naudojant skirtingus sorbentus nustatoma, taikant pseudo pirmo ir antro laipsnio kinetinius modelius[50]. Linijinės ir nelineinės modelių lygtys nurodytos žemiau pateiktoje lentelėje.

18 lentelė. Pseudo I ir II laipsnio kinetiniai modeliai.

Pavadinimas	Nelinijinė forma	Linijinė forma	Grafikas	Konstantos
I laipsnio	$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t})$	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 \cdot t}{2.303}$	$\log(q_e - q_t) ; t$	$k_1 = 2.303 \cdot S$
II laipsnio	$q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$	$\frac{t}{q_t} ; t$	$q_e = \frac{1}{S} ; k_2 = \frac{S^2}{L}$

S – pasvirimo kampas; L – taškas, kuriame kerta ordinačių ašį.

Čia:

q_e – gramo sorbento adsorbuotos medžiagos kiekis, pasiekus pusiausvyrą (mg/g);

q_t – gramo sorbento adsorbuotos medžiagos kiekis (mg/g) laiko momentu t (min);

k_1 – pseudo I laipsnio greičio konstanta (1/min);

k_2 – pseudo II laipsnio greičio konstanta (g/mg·min).

Adsorbcijos greitis h (mg/g·min) apskaičiuojamas pagal pseudo II laipsnio modelį:

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (2)$$

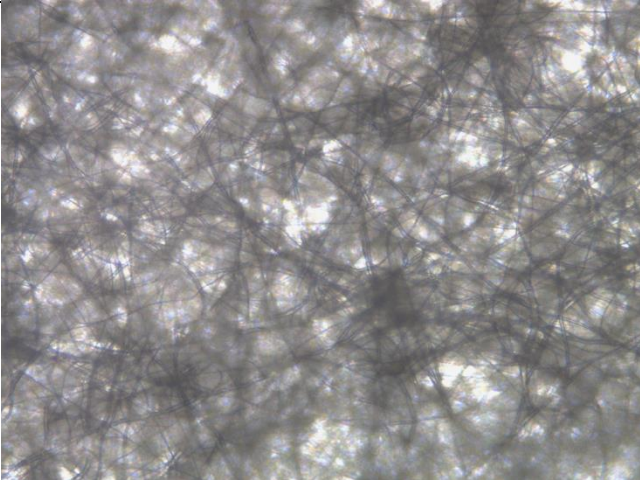
3. TYRIMO REZULTATAI IR APTARIMAS

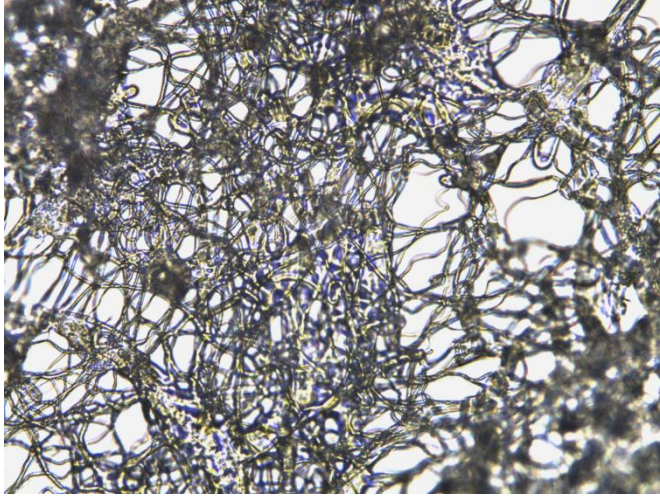
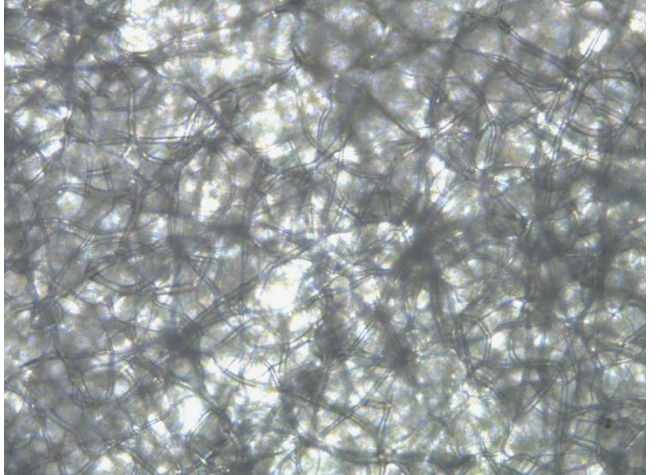
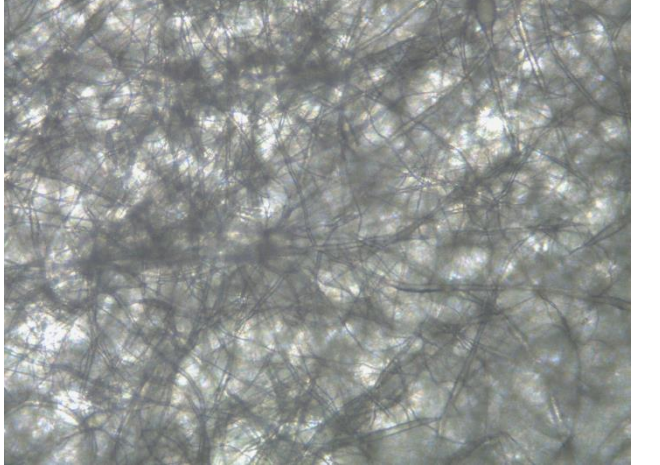
Rezultatuose aprašoma gauto pluošto morfologijos sandara ir pateikiami nustatyti gijų storo dydžiai, nustatytos gijų storio priklausomybės nuo polimero koncentracijos ir naudojamos įtamos dydžio, taip pat įvertinta ir džiovavimo įtaka. Taip pat pateikiami pasirinkto gijų storio pluoštų adsorbcijos rezultatai, priklausomai nuo ozonavimo ir sorbavimo trukmės. Pasirinkto, labiau tinkamo, diklofenako sorbavimui iš vandens, pluošto adsorbcijos rezultatai lyginami su dažnai naudojamos aktyvintosios anglies tyrimo rezultatais.

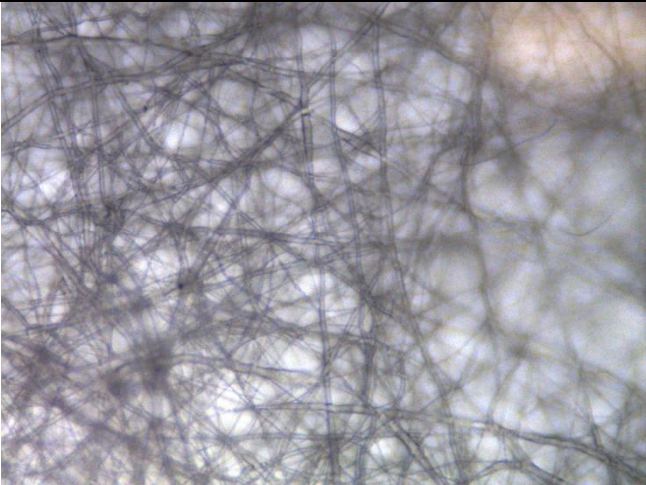
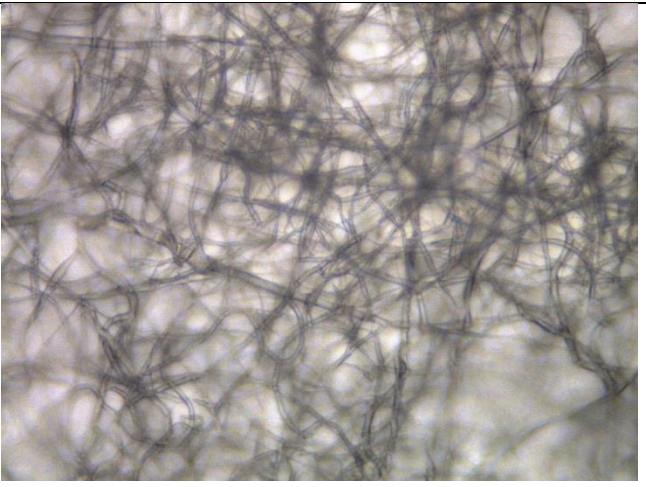
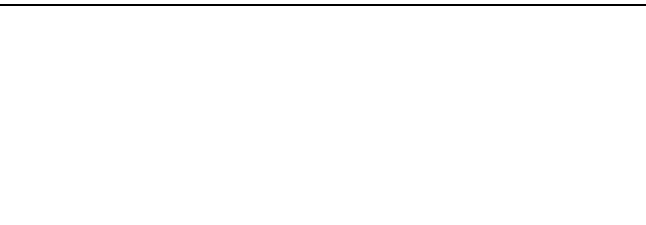
3.1. Biopolimero pluošto gamyba

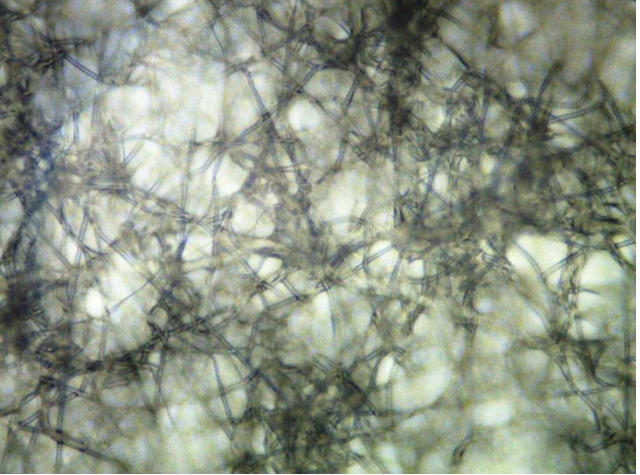
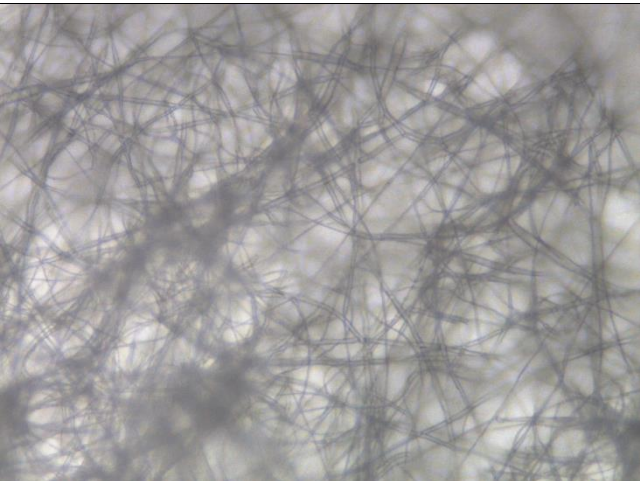
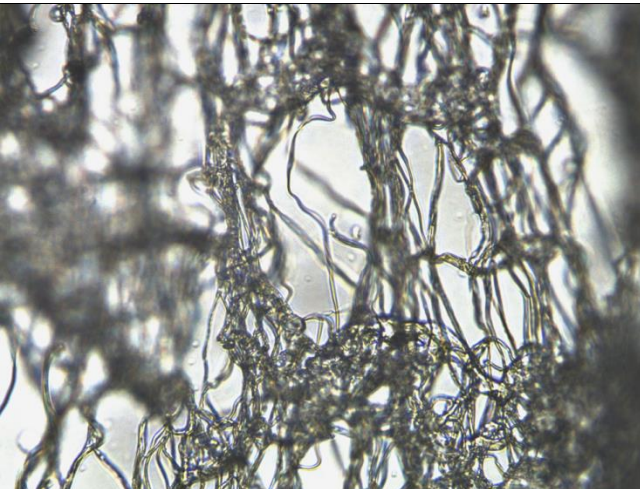
Gauti pluoštų mėginiai analizuojami naudojant mikroskopą „Optika B-150DB“. Gautos nuotraukos analizuojamos naudojant „Image J®“ programą: nustatomi gijų storiai (diametrai), vidurkiai, mažiausios ir didžiausios vertės, taip pat standartinis nuokrypis. Programos kalibracijoje panaudota žinomo dydžio atkarpa ir nustatomas vienetų dydis μm . Pasirinkose analizuojamose nuotraukose pažymimi norimi išmatuoti gijų storiai. Žymimos įvairių storių gijos atsitiktine tvarka, kad rezultatuose būtų platus duomenų pasiskirstymas. Programa rezultatus pavaizduoja suminėje lentelėje, kur galima pasirinkti suvestinės funkciją. Pasirinkus šią funkciją programa pagal gautus rezultatus automatiškai apskaičiuoja vidutinį gijų storį, standartinį nuokrypį, minimalų ir maksimalų gijų storį. Pluošto morfologijoje matomi lašeliai ir gijų išplėtėjimai užfiksuojami atskirai tokiu pat principu. Žemiau pateikiamos pluoštų morfologijos nuotraukos ir nustatyti išvardinti dydžiai.

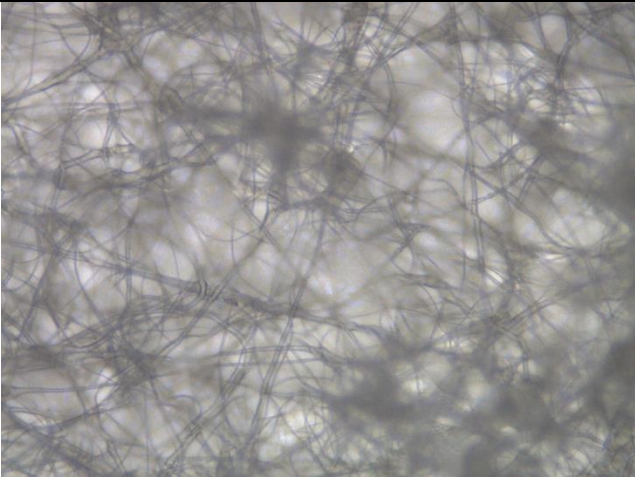
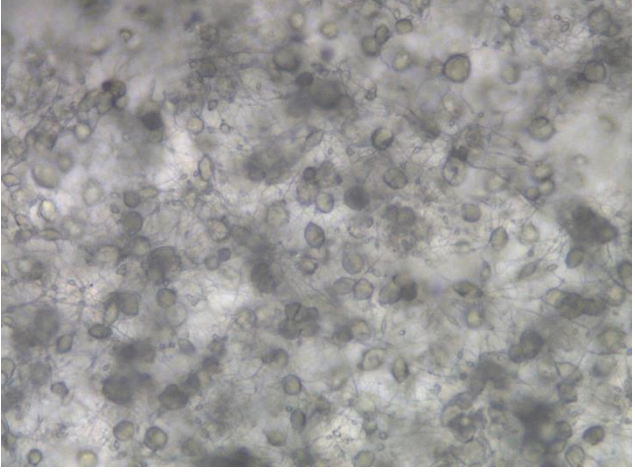
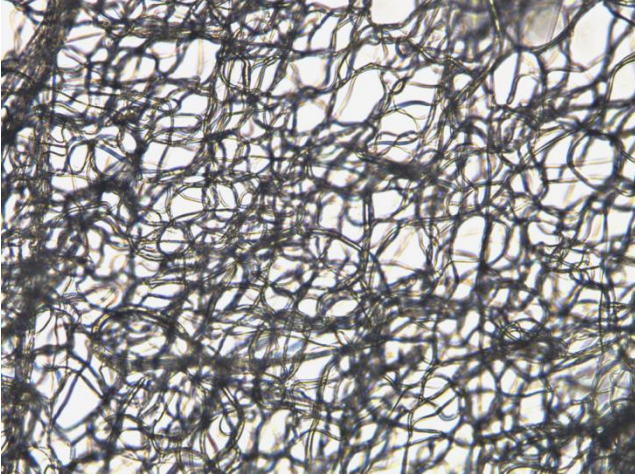
19 lentelė. Pagamintų pluoštų morfologijos nuotraukos ir nustatyti gijų storiai.

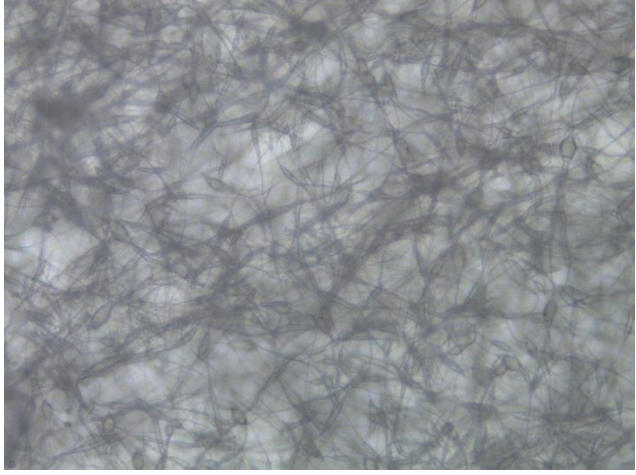
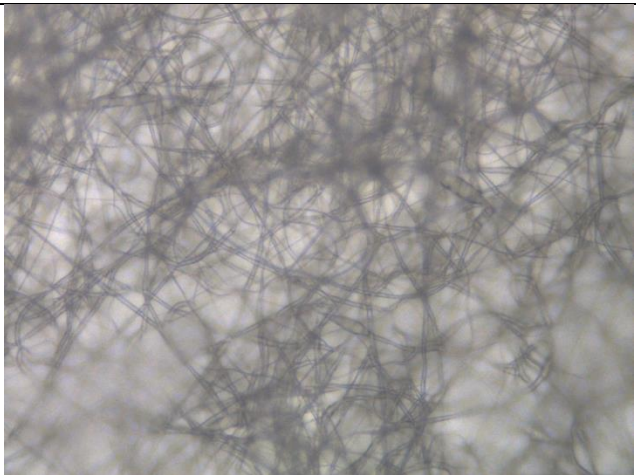
Eil. Nr.	Pluošto nuotrauka ir apibūdinimas	Vidurkis, μm	Standart. nuokrypis	Min gijų storis, μm	Max gijų storis, μm
1	 <p>15 % PCL, tirpiklis DMF/AC (6:4), 26kV, su džiovinimu.</p>	7,55	2,29	4,12	12,08

2	 <p data-bbox="268 683 930 779">15 % PCL, tirpiklis DMF/AC (6:4), 26kV, be džiovinimo.</p>	10,30	4,67	4,12	21,09
3	 <p data-bbox="268 1288 930 1384">15 % PCL, tirpiklis DMF/AC (6:4), 28kV, su džiovinimu.</p>	11,12	6,10	3,77	26,82
4	 <p data-bbox="268 1886 930 1982">15 % PCL, tirpiklis DMF/AC (6:4), 29kV, su džiovinimu.</p>	11,85	3,80	7,07	23,02

5		13,84	6,16	4,27	26,08
<p>15 % PCL, tirpiklis DMF/AC (6:4), 30kV, su džioviniu. Storas pluoštas.</p>					
6		12,59	4,96	5,37	25,47
<p>15 % PCL, tirpiklis DMF/AC (6:4), 30kV, su džioviniu. Pluoštas plonas.</p>					
7		12,16	6,37	3,61	30,46
<p>17,5 % PCL, tirpiklis DMF/AC (6:4), 30kV, su džioviniu.</p>					

8	 <p data-bbox="272 667 914 748">17,5 % PCL, tirpiklis DMF/AC (6:4), 30kV, be džiovinimo.</p>	12,86	5,50	1,83	26,42
9	 <p data-bbox="272 1272 914 1352">20 % PCL, tirpiklis DMF/AC (6:4), 30kV, su džiovinimu.</p>	9,12	5,12	3	20,12
10	 <p data-bbox="272 1888 914 1968">20 % PCL, tirpiklis DMF/AC (6:4), 30kV, be džiovinimo.</p>	11,21	5,47	3,33	25,30

11		10,21	5,90	4,24	25,10
10 % PCL, tirpiklis DMF/AC (1:1), 20-22kV, be džiovinimo.					
11. Pastabos: verpimas nestabilus, sunku nustatyti tinkamą atstumą ir tekėjimo greitį dėl lakaus tirpiklio.					
12		Gijų storiai: 4,98	2,06	2,36	10,31
10 % PCL, tirpiklis DMF, 30kV, be džiovinimo.					
12. Pastabos: gautas pluoštas netolygus ir gijos nutrūkstančios. Susiformavo daug lašelių.					
13		13,41	7,29	5,96	34,20
10 % PCL, tirpiklis AC, 20kV, be džiovinimo.					
13. Pastabos: verpimas nestabilus, sunku nustatyti tinkamą atstumą ir tekėjimo greitį dėl lakaus tirpiklio.					

14	 <p data-bbox="268 660 922 750">15 % PCL, tirpiklis DMF, 28-30kV, be džiovinimo.</p>	Gijos: 7,96	4,10	3,90	19,53
		Išplat.: 32,11	12,90	17,46	67,90
14. Pastabos: gijos netolygios, daug išplatėjančių vietų. Verpimas nestabilus.					
15	 <p data-bbox="268 1308 922 1397">20 % PCL, tirpiklis DMF, 22-30kV, be džiovinimo.</p>	Gijos: 12,49	3,89	5,38	19,80
		Išplat.: 39,69	10,65	25,61	62,48
15. Pastabos: pluošte daug išplatėjančių gijų.					

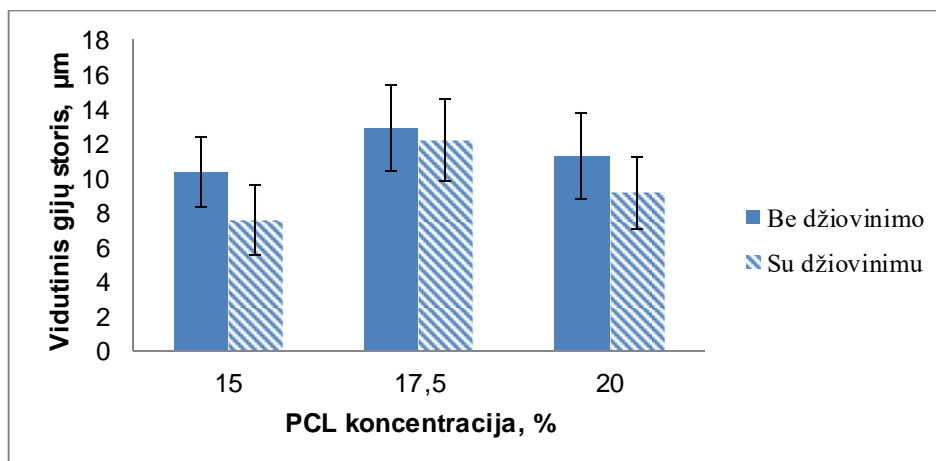
Optimaliausių pluošto sąlygų pasirinkimui pateikiama suminė lentelė, kurioje stebima skirtingų koncentracijų įtaka PCL polimero gijų storiui. Lyginami šie parametrai: vidutinis gijų storis, naudojama įtampa, polimero koncentracija. Pateikiami rezultatai PCL polimero, kurio tirpikliai yra DMF/AC (6:4) ir nurodoma ar naudojamas džiovinimas. Atmetami pluoštai, kurių morfologinė sandara nėra tolygi ir yra lašelių ar išplatėjimų. Taip pat atmetami pluoštai, kuriuos gaminant buvo sunku sureguliuoti verpimo sąlygas, dėl lakaus tirpiklio (acetono) kiekio.

20 lentelė. Pagrindinių parametų vertės, kai gautas PCL pluoštas tolygus.

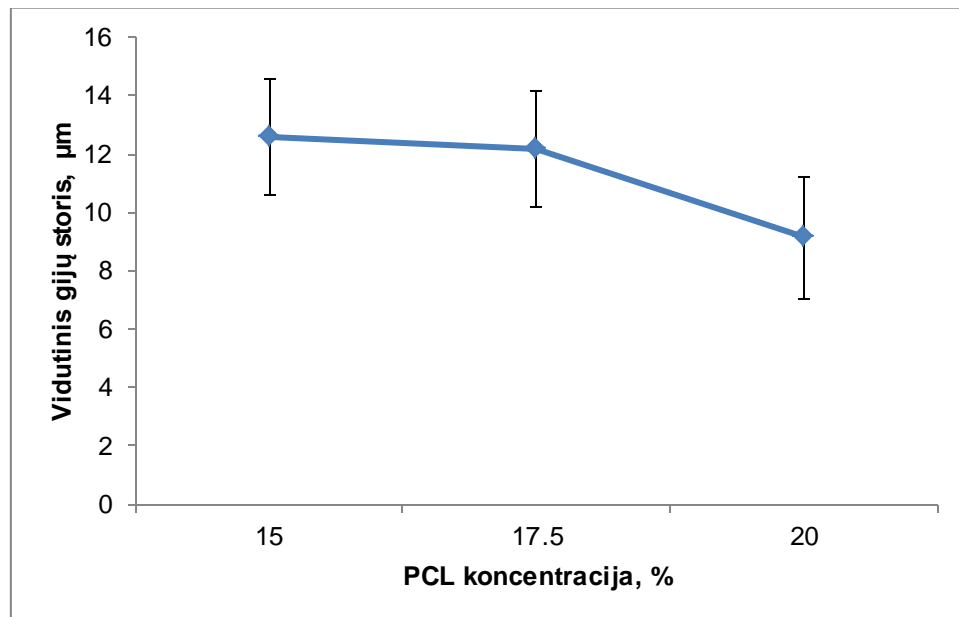
Eil. Nr.	PCL koncentracija, %	Įtampa, kV	Vidutinis gijų storis, μm	Standart. nuokrypis	Džiovinimas
1	15	26	7,55	2,29	+
2	15	26	10,30	4,67	-
3	15	28	11,12	6,10	+
4	15	29	11,85	3,80	+
5	15 (storas)	30	13,84	6,16	+
6	15	30	12,59	4,96	+
7	17,5	30	12,16	6,37	+
8	17,5	30	12,86	5,50	-
9	20	30	9,12	5,12	+
10	20	30	11,21	5,47	-

Mažiausias gijų storis (7,55 μm) gaunamas, kai polimero koncentracija 15 %, naudojama įtampa yra 26 kV ir verpimo metu papildomai naudojamas džiovinimas. Didžiausias gijų storis (13,84 μm) gaunamas, kai koncentracija yra 15 %, įtampa 30 kV, ir papildomai naudojamas džiovinimas, taip pat svarbu paminėti, kad šis pluošto mėginys buvo storas lyginant su kitais pluoštų mėginiais. Pluošto mėginio storis gali turėti įtakos gijų storiui. Atmetus storo mėginio rezultatus iš visų likusių mėginių didžiausią gijų storį (12,86 μm) turi pluoštas, kurio koncentracija yra 17,5 %, įtampa 30 kV, o džiovinimas papildomai nenaudojamas.

Naudojant džiovinimą, pluošto gijos greičiau išdžiūsta ir nesulimpa, gijų storiai sumažėja. Įtampos čia yra nevienodos. Kai PCL koncentracija yra 15 %, įtampa yra 26 kV, kai koncentracija yra 17,5 % ir 20 %, tai įtampa yra 30 kV.

**14 paveikslas.** Džiovinimo įtaka vidutiniam pluošto gijų storiui, esant skirtingoms koncentracijoms.

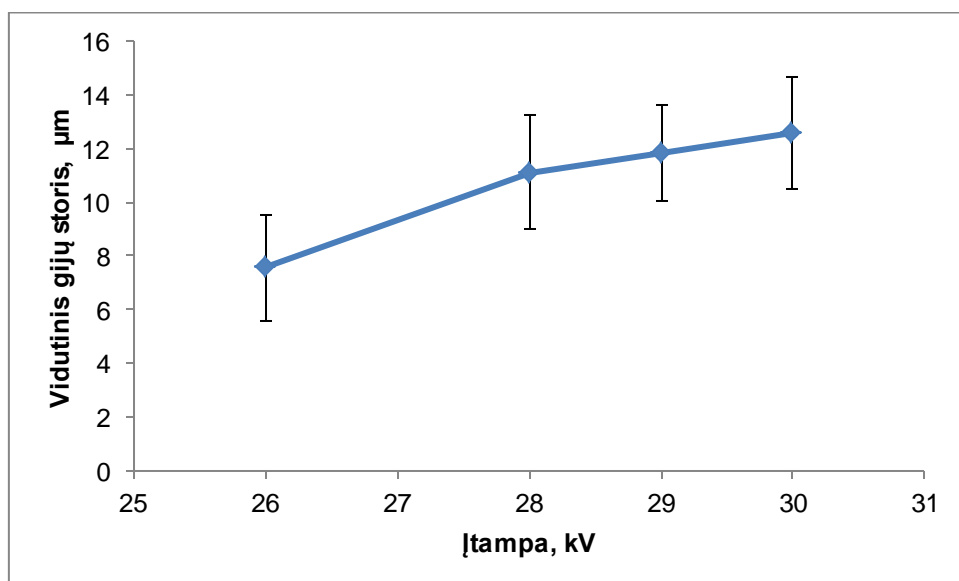
Tolimesniam vertinimui sudaromi grafikai, kuriuose pateikiami džiovinamų pluoštų gijų storių dydžiai priklausomai nuo koncentracijos, kai naudojama įtampa visais atvejais yra vienoda: 30 kV. Storas pluošto mėginys taip pat atmetamas norint suvienodinti sąlygas palyginimui.



15 paveikslas. Vidutinio gijų storio priklausomybė nuo PCL koncentracijos.

Esant tai pačiai įtampai ir tirpiklių santykiui, mažiausias gijų storis pasiekiamas, kai polikaprolaktono koncentracija yra 20 %. Didžiausias storis, kai koncentracija yra 15 %. Tai reiškia, jog didinant koncentraciją mažėja pluošto gijų storis.

Toliau tiriama naudojamos įtampos įtaka pluošto gijų storiui, kai PCL koncentracija yra vienoda t.y., 15 %, elektrinio verpimo metu naudojamas džiovinimas.



16 paveikslas. Vidutinio gijų storio priklausomybė nuo naudojamos įtampos.

Pagal pateiktą grafiką matome, kad didėjant naudojamai įtampai, didėja ir pluošto gijų storis. Mažiausias gijų storis yra 7,55 μm , kai įtampa yra 26 kV, didžiausias gijų storis 12,59 μm gaunamas, kai įtampa yra 30 kV.

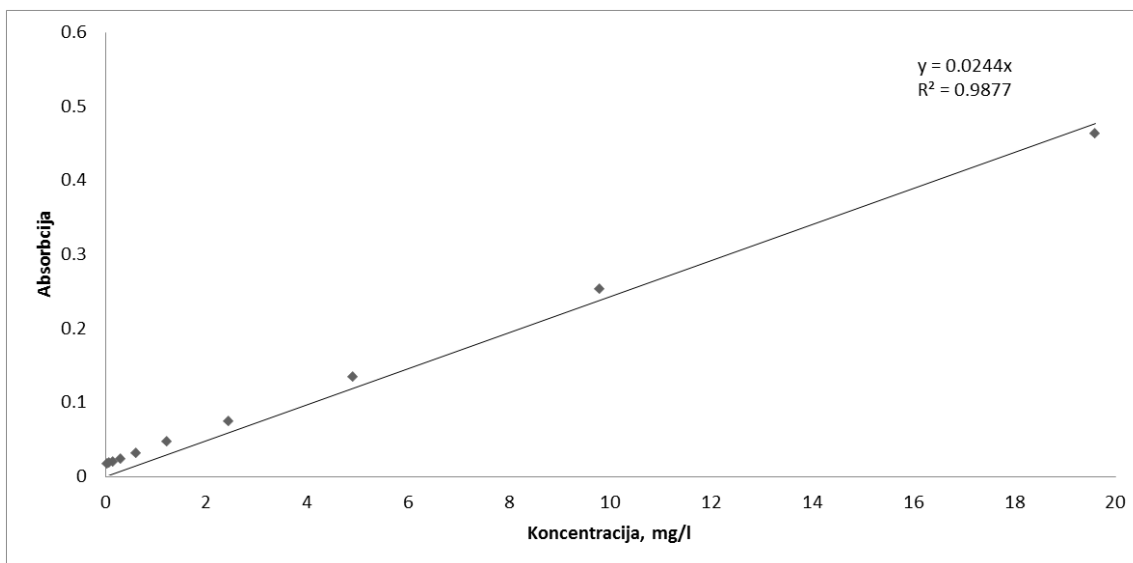
3.2. Biopolimero pluoštų sorbcinių savybių tyrimo rezultatai

Tyrimo metu sudaromas žinomų koncentracijų (mg/l) diklofenako tirpalo kalibracinis grafikas, kuris vėliau bus panaudojamas nežinomų koncentracijų nustatymui pagal absorbcijos dydį prie 290 nm bangos ilgio.

21 lentelė. Diklofenako šviesos absorbcija priklausomai nuo koncentracijos.

Diklofenako koncentracija vandenyje, mg/l	Absorbcija, 290 nm
19,6	0,463
9,8	0,253
4,9	0,134
2,45	0,074
1,225	0,047
0,6125	0,031
0,30625	0,023
0,153125	0,019
0,0765625	0,018
0,03828125	0,016

Pagal gautus duomenis braižoma absorbcijos priklausomybė nuo diklofenako koncentracijos.

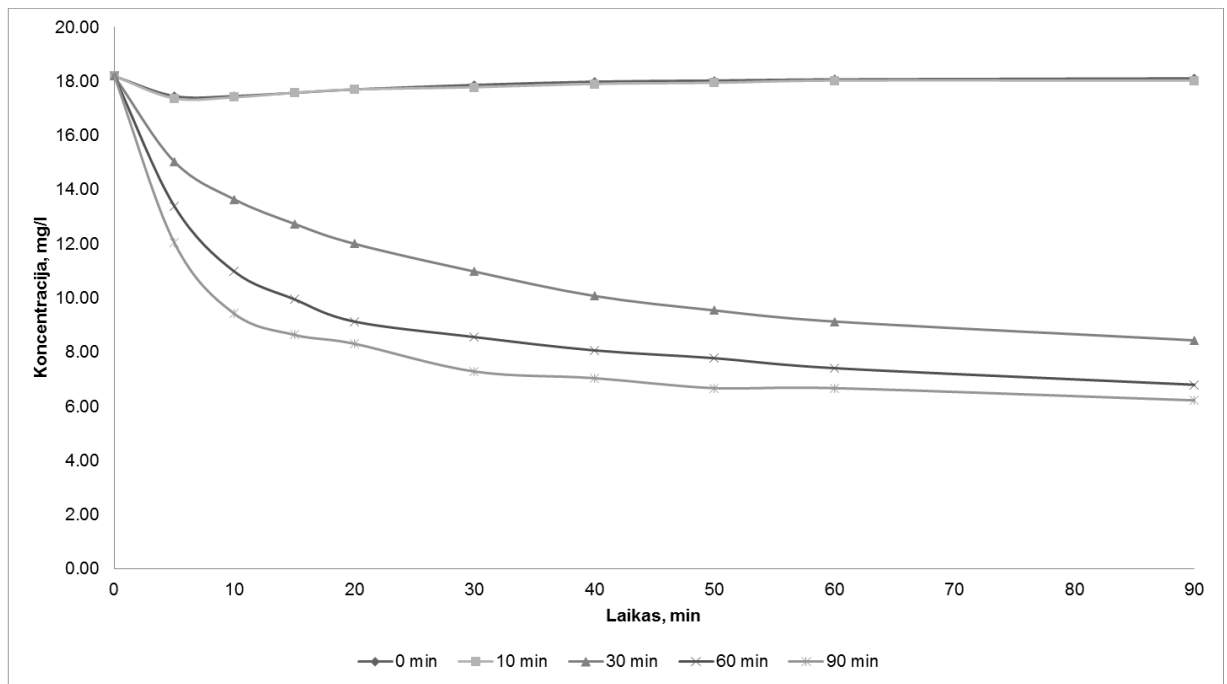


17 paveikslas. Diklofenako šviesos absorbcijos priklausomybė nuo koncentracijos.

Diklofenako pašalinimui iš vandens pirmuoju atveju naudojamas 15 % PCL pluoštas (Nr.1), kurio vidutinis gijų storis yra 7,55 μm . Fiksuojama 5 vienodų pluošto mėginių, kurių svoris yra 50 mg, diklofenako šviesos absorbcija prie 290 nm bangos ilgio. Diklofenako koncentracija vandenyje yra 18,2 mg/l. Ozonavimo trukmė visiems pluošto mėginiams buvo skirtinga. Žemiau esančioje lentelėje nurodyti diklofenako tirpalo mėginių paėmimo (tyrimui spektrofotometru) laikai, ozonavimo trukmė ir atitinkama pagal kalibracinį grafiką apskaičiuota diklofenako koncentraciją mg/l.

22 lentelė. PCL Nr.1 diklofenako koncentracija priklausomai nuo ozonavimo ir sorbavimo trukmės.

Sorbavimo trukmė, min	Ozonavimo trukmė, min				
	0 min	10 min	30 min	60 min	90 min
0	18,20	18,20	18,20	18,20	18,20
5	17,46	17,38	15,04	13,40	12,05
10	17,46	17,42	13,65	10,98	9,43
15	17,58	17,58	12,75	9,96	8,65
20	17,70	17,70	12,01	9,14	8,32
30	17,87	17,79	10,98	8,57	7,30
40	17,99	17,91	10,08	8,07	7,05
50	18,03	17,95	9,55	7,79	6,68
60	18,07	18,03	9,14	7,42	6,68
90	18,11	18,03	8,44	6,80	6,23

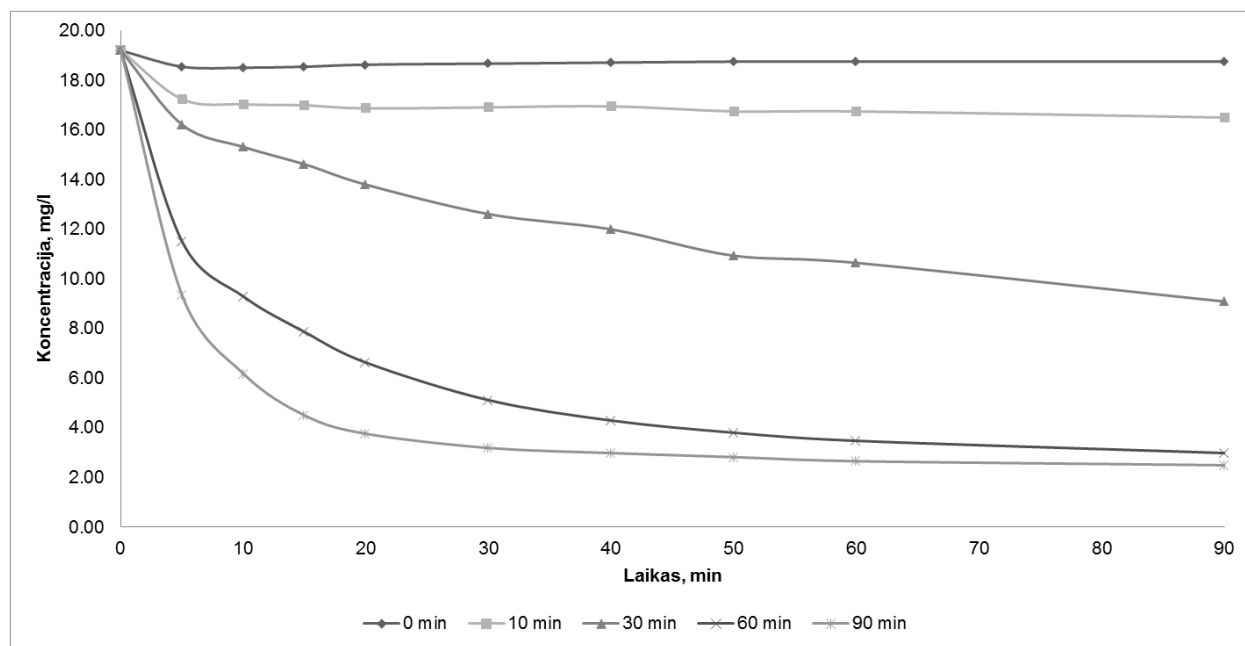


18 paveikslas. Diklofenako koncentracijos priklausomybė nuo sorbavimo trukmės, (pluoštas Nr.1).

Diklofenako pašalinimui iš vandens antruoju atveju naudojamas 15 % PCL pluoštas (Nr.5), kurio vidutinis gijų storis yra 13,84 μm . Fiksuojama 5-ių vienodų pluoštų mėginių, kurių svoris yra 50 mg, diklofenako šviesos absorbcija prie 290 nm bangos ilgio. Diklofenako koncentracija vandenyje yra 19,22 mg/l. Ozonavimo trukmė visiems pluošto mėginiams buvo skirtinga. Žemiau esančioje lentelėje nurodyti diklofenako tirpalo mėginių paėmimo (tyrimui spektrofotometru) laikai, ozonavimo trukmė ir atitinkama pagal kalibracinį grafiką apskaičiuota diklofenako koncentraciją mg/l.

23 lentelė. PCL Nr.5 diklofenako koncentracija priklausomai nuo ozonavimo ir sorbavimo trukmės.

Sorbavimo trukmė, min	Ozonavimo trukmė				
	0 min	10 min	30 min	60 min	90 min
0	19,22	19,22	19,22	19,22	19,22
5	18,57	17,25	16,23	11,52	9,34
10	18,52	17,05	15,33	9,30	6,19
15	18,57	17,01	14,63	7,87	4,51
20	18,65	16,89	13,81	6,64	3,77
30	18,69	16,93	12,62	5,12	3,20
40	18,73	16,97	12,01	4,30	2,99
50	18,77	16,76	10,94	3,81	2,83
60	18,77	16,76	10,66	3,48	2,66
90	18,77	16,52	9,10	2,99	2,50

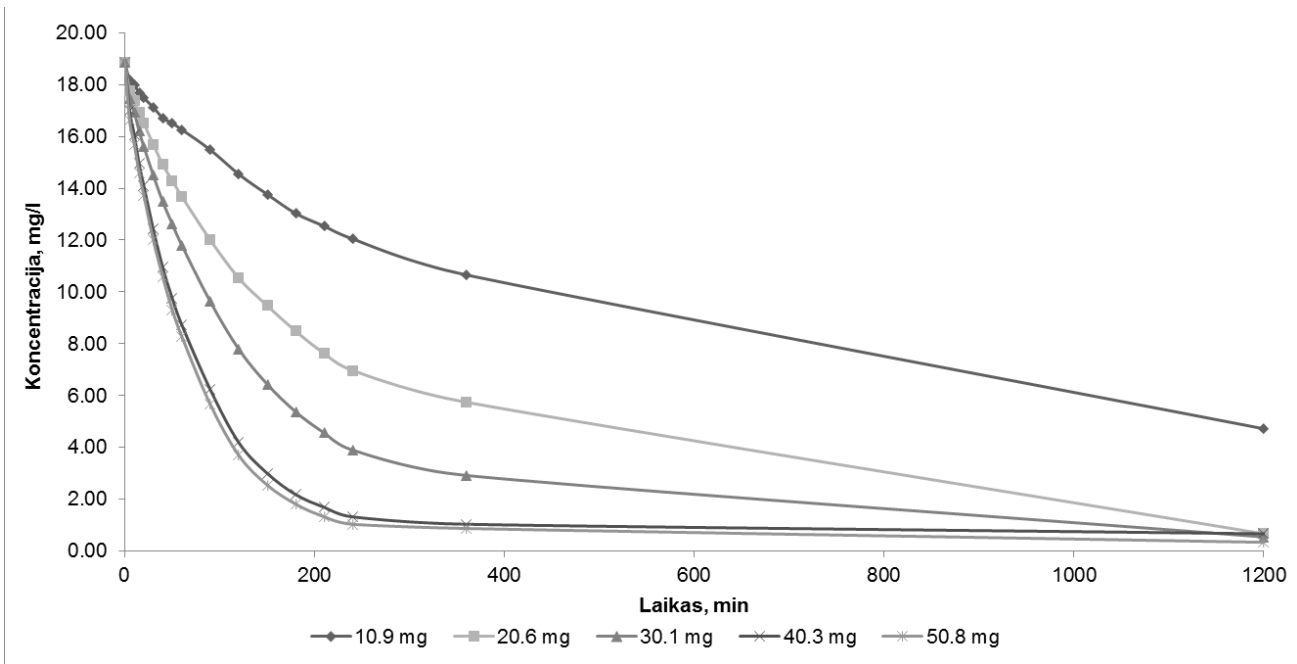


19 paveikslas. Diklofenako koncentracijos priklausomybė nuo sorbavimo trukmės, (pluoštas Nr.5).

Diklofenako pašalinimui iš vandens trečiuoju atveju naudojama aktyvuotoji granulinė anglis, kurios dalelių dydis yra nuo 0,5 mm iki 1,5 mm. Skirtingi anglies kiekiai suberiami į vienodus stiklinius buteliukus su 18,85 mg/l koncentracijos diklofenako tirpalu. Žemiau esančioje lentelėje nurodyti diklofenako tirpalo mėginių paėmimo laikai (nuo 0 iki 1200 min) tyrimui spektrofotometru, taip pat nurodyti skirtingi anglies kiekiai ir spektrofotometru išmatuota absorbcijos vertė prie 290 nm bangos ilgio.

24 lentelė. Diklofenako koncentracija, kai naudojami skirtingi aktyvintosios anglies kiekiai.

Sorbavimo trukmė, min	Aktyvintos anglies kiekis				
	10,9 mg	20,6 mg	30,1 mg	40,3 mg	50,8 mg
0	18,85	18,85	18,85	18,85	18,85
5	18,20	17,79	17,46	17,01	16,64
10	17,99	17,38	16,93	16,07	15,70
15	17,70	16,93	16,23	14,96	14,59
20	17,50	16,52	15,61	14,10	13,73
30	17,13	15,70	14,51	12,42	12,01
40	16,72	14,92	13,48	10,94	10,57
50	16,52	14,30	12,62	9,75	9,30
60	16,27	13,69	11,80	8,73	8,28
90	15,49	12,01	9,63	6,23	5,66
120	14,55	10,53	7,79	4,18	3,69
150	13,77	9,47	6,43	2,99	2,54
180	13,03	8,48	5,37	2,17	1,80
210	12,54	7,62	4,55	1,68	1,31
240	12,05	6,97	3,89	1,31	1,02
360	10,66	5,74	2,91	1,02	0,86
1200	4,71	0,66	0,53	0,66	0,33



20 paveikslas. Diklofenako koncentracijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės (aktyvinta anglis).

Išanalizavus gautus rezultatus diklofenako sorbavimui naudojant PCL pluoštus (Nr.1 ir Nr.5) ir aktyvintą anglį galima daryti tokias išvadas:

- Sorbavimui naudojant pluoštus, abiem atvejais ozonavimo trukmė turėjo didelę įtaką diklofenako sorbavimui. Kuo ilgiau pluoštai ozonuojami, tuo greitesnis diklofenako pašalinimas iš vandens. Mažiausios diklofenako koncentracijos vandenyje pasiekiamos, kai ozonavimo trukmė yra 90 min. Didžiausias koncentracijos pokytis stebimas, kai sorbavimo trukmė yra iki 30 min, toliau adsorbentą laikant diklofenako tirpale stebimas tolygus ir lėtas koncentracijos mažėjimas, kol nusistovi pusiausvyra.
- Lyginant šiuos du pluoštus tarpusavyje, mažesnes diklofenako koncentracijos vertes, per tokią pačią sorbavimo trukmę, pasiekė PCL pluoštas Nr.5. Kuo pluošto gijų storis didesnis, tuo efektyviau jis šalina diklofenaką iš vandens.
- Diklofenako pašalinimui naudojant pluoštą Nr.5, kai ozonuojama 90 min., jo koncentracija nuo 19,22 mg/l per 90 minučių sumažėja iki 2,5 mg/l.
- Sorbavimui naudojant aktyvintą anglį didžiausias koncentracijos pokytis stebimas, kai sorbavimo trukmė yra iki 200 min.

Tolimesniam palyginimui parenkamas PCL pluoštas Nr.5 ir aktyvintoji anglis.

3.2.1 Sorbcinės gebos nustatymas

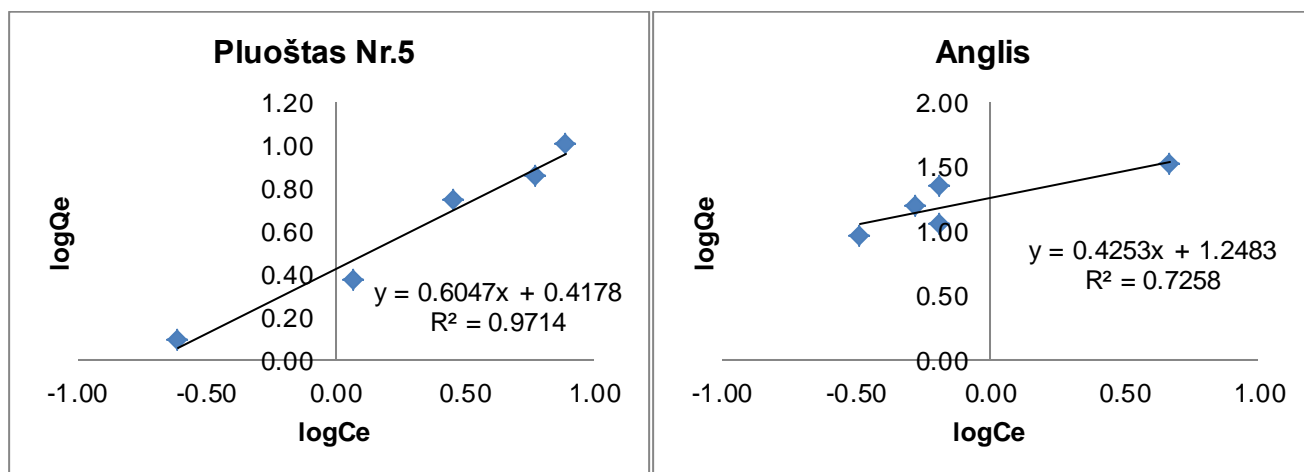
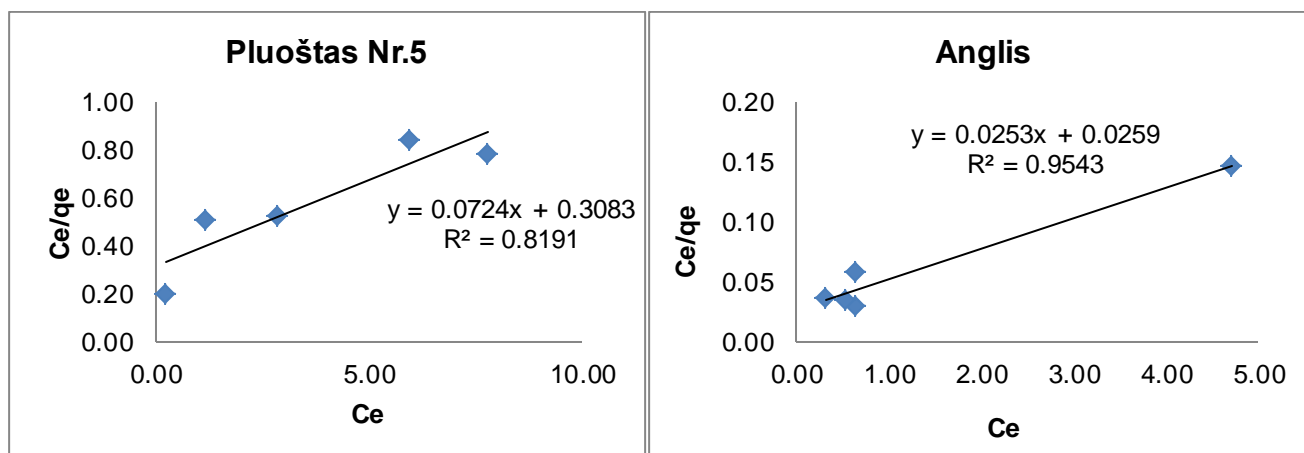
Sorbcinė geba apskaičiuojama gautiems rezultatams taikant Langmuir'o ir Freundlich'o adsorbcijos modelius, kurie aprašyti tyrimo metodikos dalyje (žr. 2.2.1 skyrelį).

Sorbcinės gebos nustatymui papildomai atliktas tyrimas, kuriame stebimas diklofenako koncentracijų pokytis priklausomai nuo diklofenako koncentracijos tirpale, naudojant pluoštą Nr.5. Šiuo atveju pluošto svoris pastovus ~20 mg. Sorbcijos laikas yra 30 min, nes šiame intervale nustatytas didžiausias diklofenako koncentracijų sumažėjimas (žr. 19 pav.).

25 lentelė. Diklofenako koncentracijų priklausomybė nuo pradinio tirpalo koncentracijos (PCL Nr.5).

Laikas, min	Koncentracija, mg/l				
0	1,48	3,52	8,40	13,03	17,75
30	0,25	1,19	2,87	5,94	7,79

Paveiksluose 21 ir 22 pateikiamos adsorbcijos izotermos, gautos taikant Langmuir'o ir Freundlich'o modelius (žr. 2.2.1 skyrelį).



Pagal nubrėžtas adsorbcijos izotermas gaunami koreliacijos koeficientai (R^2), S ir L reikšmės, pagal kurias apskaičiuojamas adsorbcijos modelių koeficientas K (žr. 17 lent.).

26 lentelė. Sorbentų adsorbcijos izotermų koreliacijos koeficiento ir adsorbcijos modelių konstantos.

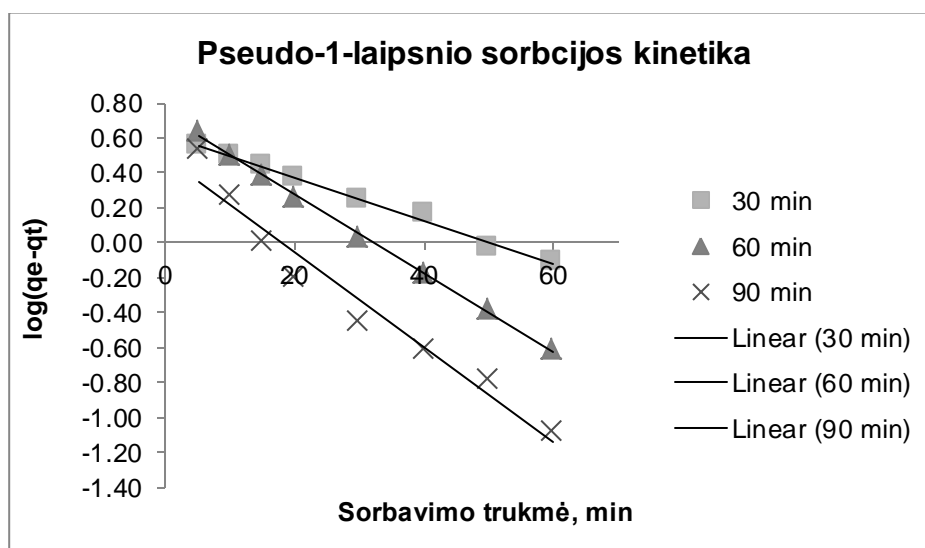
Adsorbcijos modelis	Pluoštas Nr.5				Anglis			
	S	L	R^2	K	S	L	R^2	K
Langmuir	0,0724	0,3083	0,8191	4,26	0,0253	0,0259	0,9543	1,02
Freundlich	0,6047	0,4178	0,9714	2,62	0,4253	1,2483	0,7258	17,71

Pasirenkamas Freundlich'o metodas, kadangi jis labiau tinkamas kietiems sorbentams, o Langmuir'o metodas tinkamas, kai vyksta chemisorbcija. Abiem atvejais koreliacija pakankamai gera. Pagal labiau tinkamą Freundlich'o adsorbcijos modelį apskaičiuotos koeficientų vertės, kurios atitinka sorbcinės gebos dydį (mg/g) taikomai sistemai. Diklofenako sorbcijai iš vandens naudojant pluoštą Nr.5, šio pluošto sorbcinė geba yra 2,62 mg/g. Diklofenako sorbcijai iš vandens naudojant aktyvintą anglį, anglies sorbcinė geba yra 17,71 mg/g. Palyginus šiuos du rezultatus tarpusavyje, aišku, kad aktyvintosios anglies sorbcinė geba yra beveik 7 kartus didesnė, nei PCL pluošto Nr.5.

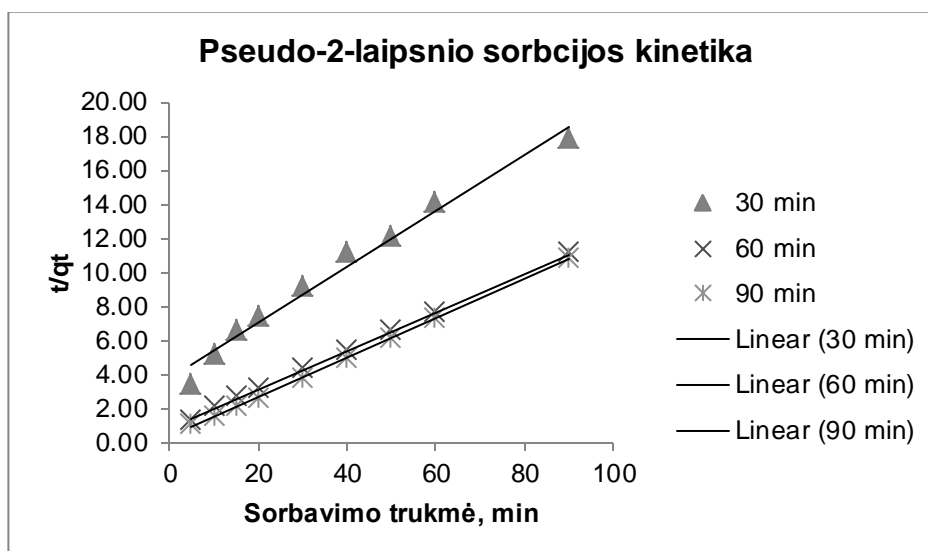
3.2.2 Sorbcijos greičio nustatymas

Sorbcijos greitis nustatomas pagal apskaičiuotas diklofenako koncentracijas, taikant pseudo I ir II laipsnio kinetinius modelius, kurie aprašyti tyrimo metodikos dalyje (žr. 2.2.1 skyrelį, 18 lent.).

Pseudo I ir II laipsnio sorbcijos kinetikos modeliai PCL pluoštui Nr.5 taikomi, kai ozonavimo trukmė yra nuo 30 iki 90 min. Kai ozonavimo trukmė mažesnė, nei 30 min ozonuoti pluoštai nepasizymi aiškiu diklofenako sorbcijos padidėjimu, todėl tokių atvejų priklausomybė netiriama.



23 paveikslas. Pluošto Nr.5 pseudo I laipsnio sorbcijos kinetikos kreivė.

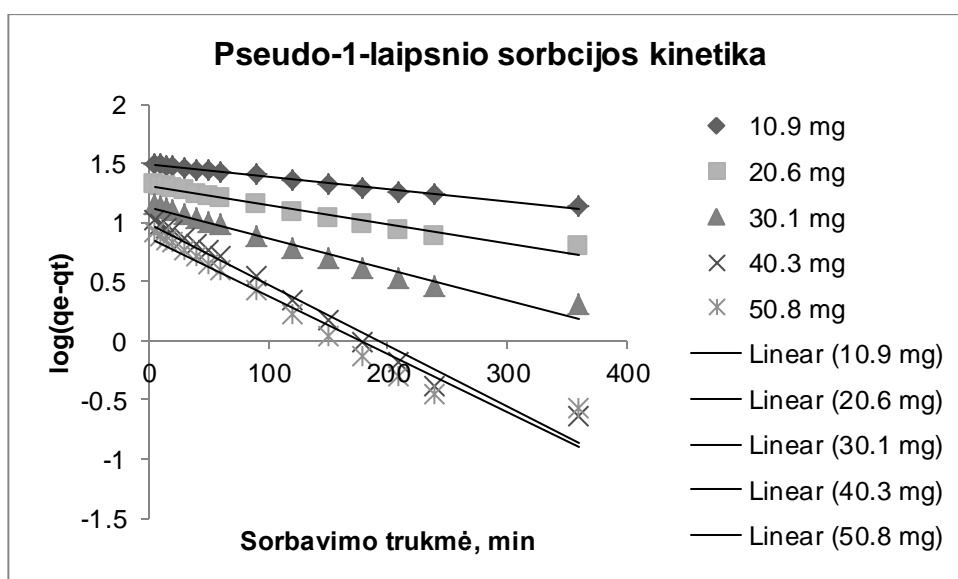


24 paveikslas. Pluošto Nr.5 pseudo II laipsnio sorbcijos kinetikos kreivė.

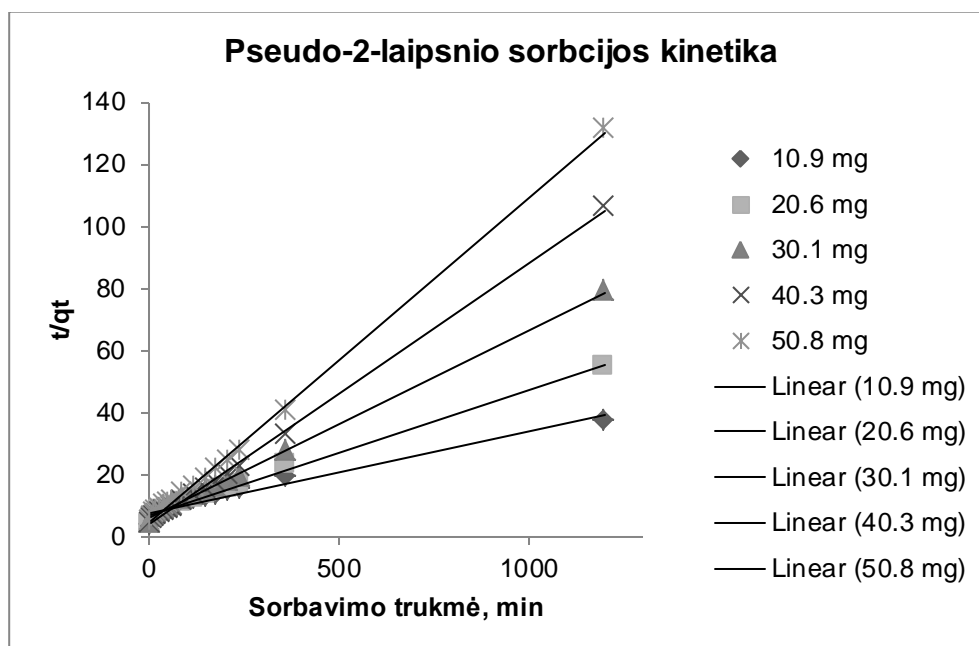
Pagal pseudo I ir II laipsnio sorbcijos kinetikos kreives, nustatomi koreliacijos koeficientai (R^2) ir dydžiai S ir L, reikalingi koeficientam K_1 ir K_2 apskaičiavimui.

27 lentelė. Pluošto Nr.5 pseudo I ir II laipsnio kinetikos kreivių parametrai ir koeficientai.

Parametrai	Pseudo I laipsnio			Parametrai	Pseudo II laipsnio		
	30 min	60 min	90 min		30 min	60 min	90 min
R^2	0,9927	0,9990	0,9572	R^2	0,9803	0,9996	0,9997
S	-0,0123	-0,0224	-0,0270	S	0,1649	0,1135	0,1153
L	0,6196	0,7210	0,4858	L	3,7455	0,8489	0,3406
K_1	-0,028	-0,052	-0,062	K_2	0,007	0,015	0,039



25 paveikslas. Aktyvintos anglies pseudo I laipsnio sorbcijos kinetikos kreivė.



26 paveikslas. Aktyvintos anglies pseudo II laipsnio sorbcijos kinetikos kreivė.

Pagal pseudo I ir II laipsnio sorbcijos kinetikos kreives, nustatomi koreliacijos koeficientai (R^2) ir dydžiai S ir L, reikalingi koeficientam K_1 ir K_2 apskaičiavimui.

28 lentelė. Aktyvintos anglies pseudo I ir II laipsnio kinetikos kreivių parametrai ir koeficientai.

Parametrai	Pseudo I laipsnio kinetikos modelis				
	10.9 mg	20.6 mg	30.1 mg	40.3 mg	50.8 mg
R^2	0.9909	0.9713	0.9745	0.9755	0.9499
S	-0.0010	-0.0016	-0.0026	-0.0052	-0.0049
L	1.4852	1.3012	1.1306	0.9953	0.8704
K_1	-0.0023	-0.0037	-0.0060	-0.0120	-0.0113
Parametrai	Pseudo II laipsnio kinetikos modelis				
	10.9 mg	20.6 mg	30.1 mg	40.3 mg	50.8 mg
R^2	0.9382	0.9926	0.9982	0.9974	0.9979
S	0.0262	0.0406	0.0606	0.0842	0.1048
L	7.4421	6.5092	5.7589	3.8205	4.3538
K_2	0.0001	0.0003	0.0006	0.0019	0.0025

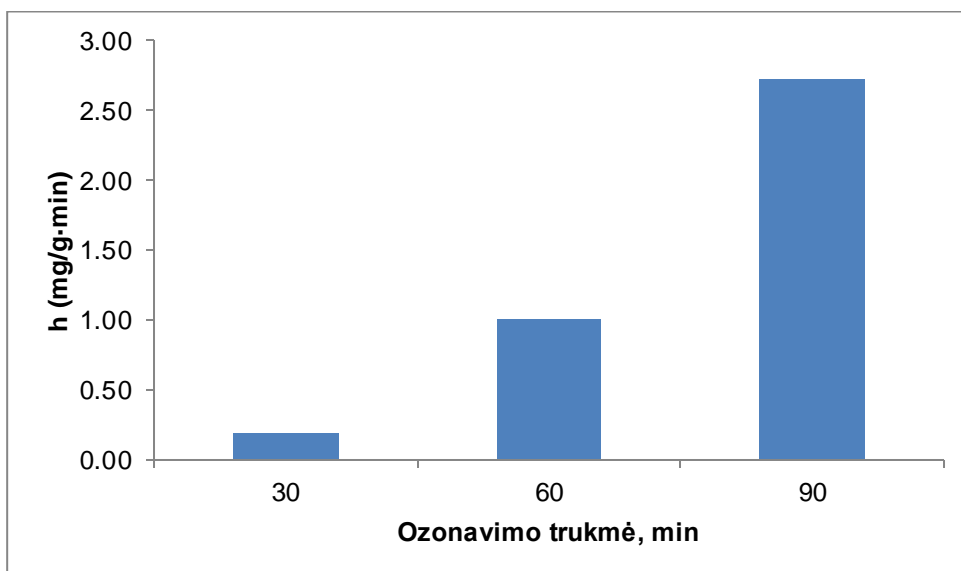
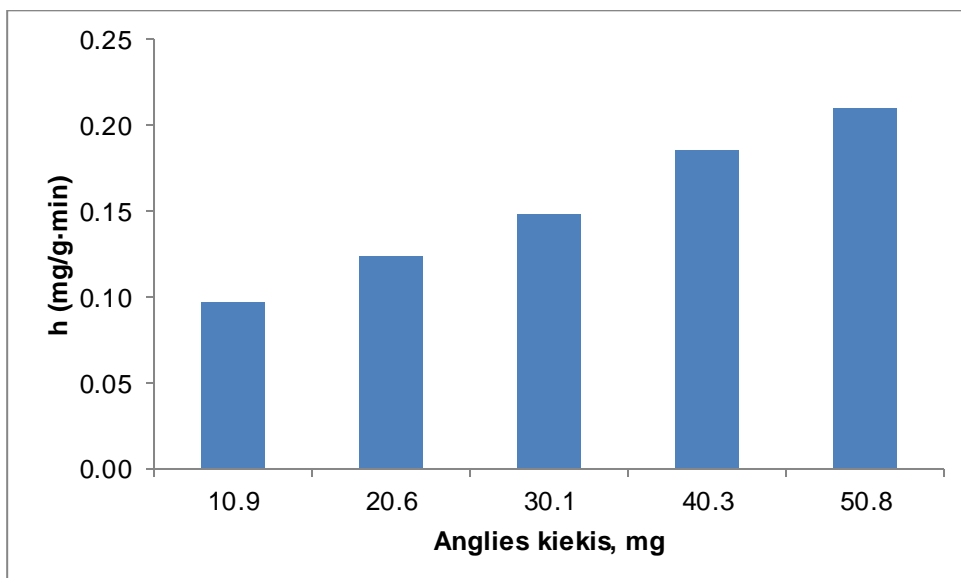
Abiems sorbentams, pagal koreliacijos koeficientą (kuo didesnė R^2 reikšmė), tinkamas modelis yra pseudo II laipsnio kinetikos modelis. Pagal šio modelio kreives, gauti kinetikos koeficientai panaudojami adsorbcijos greičio h (mg/g·min) apskaičiavimui (žr. skyrelyje 2.2.1 formulė nr. 2).

Žemiau esančioje lentelėje pateikiami apskaičiuoti adsorbcijos greičiai h , priklausomai nuo anglies kiekio ir PCL pluošto Nr.5 ozonavimo trukmės.

29 lentelė. Sorbentų adsorbcijos greičiai, priklausomai nuo kiekio ir ozonavimo trukmės.

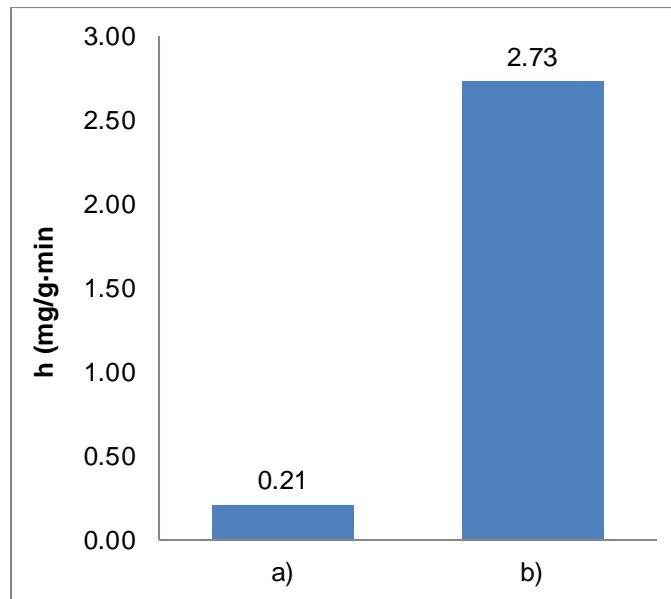
Aktyvinta anglis					
kiekis, mg	10.9	20.6	30.1	40.3	50.8
h (mg/g·min)	0.10	0.12	0.15	0.19	0.21
Pluoštas Nr.5					
ozonavimo trukmė, min	30	60	90		
h (mg/g·min)	0.19	1.00	2.73		

Pagal apskaičiuotus sorbcijos greičius braižomos priklausomybės nuo pluošto ozonavimo trukmės ir naudojamo aktyvintos anglies kiekio.

**27 paveikslas.** Sorbcijos greičio priklausomybė nuo pluošto ozonavimo trukmės.**28 paveikslas.** Sorbcijos greičio priklausomybė nuo anglies kiekio.

Pagal 27 paveikslą matome, kad diklofenako šalinimui iš vandens naudojant elektroverpimu pagamintą PCL pluoštą Nr.5, sorbcijos greitis priklauso nuo pluošto ozonavimo trukmės. Didžiausias sorbcijos greitis pasiekiamas, kai pluoštas ozonuojamas 90 min.

Pagal 28 paveikslą matome, kad diklofenako šalinimui iš vandens naudojant aktyvintą anglį, sorbcijos greitis priklauso nuo anglies kiekio. Didėjant aktyvintos anglies kiekiui, didėja ir diklofenako sorbcijos iš vandens greitis.



29 paveikslas. Sorbentų sorbcijos greičio palyginimas: a) aktyvinta anglis b) PCL pluoštas Nr.5.

Sorbentų sorbcijos greičiui palyginti sudaromas grafikas, naudojant aktyvintos anglies kieki (~50 mg) prie kurio buvo stebimas didžiausias sorbcijos greitis, esant skirtingiems anglies kiekiams. Taip pat lyginamas pagaminto PCL pluošto Nr.5 sorbcijos greitis, kai naudojamas pluoštas ozonuojamas 90 min, o kiekis yra apie 50 mg. Palyginus šių dviejų sorbentų adsorbcijos greičius gauti tokie rezultatai (žr. pav.29) : PCL pluošto sorbcijos greitis (2,73 mg/g·min) yra 13 kartų didesnis, nei aktyvintos anglies (0,21 mg/g·min).

IŠVADOS

1. Tiriamojo darbo metu naudotas tirpiklinis elektroverpimo metodas yra tinkamas biopolimero – polikaprolaktono (PCL) pluošto gaminimui. Pagaminti skirtingos morfologijos pluošto mėginiai, pasižymi tvirta ir vienalyte sandara.
2. Nustatyta skirtingų parametrų įtaka pluošto gijų formavimuisi. Didėjant polimero koncentracijai tirpale (nuo 15 iki 20 %), kai naudojama įtampa yra 30 kV, pluošto gijų vidutinis storis – mažėja. Taip pat nustatyta naudojamos įtampos įtaka pluošto gijų storiui (PCL koncentracija yra vienoda 15 %). Didinant įtampą (nuo 26 iki 30 kV), pluošto gijų storis didėja. Verpimo metu papildomai naudojant džiovinimą, sumažėja vidutinis gijų storis.
3. Pluošto charakteristikos nustatytos gautus mėginius analizuojant optiniu mikroskopu. Nustatyta, kad naudojant DMF/AC 6:4 tirpiklių mišinį, verpimo procesas tolygus ir nenutrūkstamas, gaunamos tolygios gijos, be lašelių ir išplatėjimų. Pluošto gijų storiai nustatomi, optiniu mikroskopu gautas skaitmenines nuotraukas analizuojant „ImageJ“ programa. Gauti tokie pluošto gijų storiai: mažiausias – 7,55 μm , didžiausias – 13,84 μm .
4. Sorbcinių savybių tyrimui parinkti mažiausio ir didžiausio gijų storio pluoštai: 15 % PCL pluošas Nr. 1 ir 15 % PCL pluošas Nr.5. Pluoštas Nr. 5 pasižymėjo geresne diklofenako sorbcija iš vandens. Lyginant PCL pluošto Nr.5 ir aktyvintosios anglies sorbcines savybes, nustatyta, kad aktyvintosios anglies sorbcinė geba beveik 7 kartus didesnė, nei PCL pluošto Nr.5. Pluošto adsorbcijos greitis priklauso nuo ozonavimo trukmės, kuo ozonavimo trukmė ilgesnė – tuo didesnis adsorbcijos greitis. Lyginant pluošto ir aktyvintos anglies sorbcijos greitį, nustatyta, kad PCL pluošto sorbcijos greitis yra 13 kartų didesnis, nei aktyvintos anglies.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] T. D. Brown, P. D. Dalton, and D. W. Hutmacher, "Melt electrospinning today: An opportune time for an emerging polymer process," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 56, pp. 116–166, 2016.
- [2] D. W. Hutmacher and P. D. Dalton, "Melt electrospinning," *Chem. - An Asian J.*, vol. 6, no. 1, pp. 44–56, 2011.
- [3] A. Khalil, B. Singh Lalia, R. Hashaikeh, and M. Khraisheh, "Electrospun metallic nanowires: Synthesis, characterization, and applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 17, 2013.
- [4] J. Lyons, C. Li, and F. Ko, "Melt-electrospinning part I: Processing parameters and geometric properties," *Polymer (Guildf.)*, vol. 45, no. 22, pp. 7597–7603, 2004.
- [5] H. Zhou, T. B. Green, and Y. L. Joo, "The thermal effects on electrospinning of polylactic acid melts," *Polymer (Guildf.)*, vol. 47, no. 21, pp. 7497–7505, Oct. 2006.
- [6] D. Y. Kwon *et al.*, "Biodegradable stent," *J. Biomed. Sci. Eng.*, vol. 5, no. 4, pp. 208–216, 2012.
- [7] Z. Li and C. Wang, "One-Dimensional nanostructures," pp. 15–29, 2013.
- [8] Q. Yang *et al.*, "Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 20, pp. 3721–3726, Oct. 2004.
- [9] U. Ali, Y. Zhou, X. Wang, and T. Lin, "Electrospinning of Continuous Nanofiber Bundles and Twisted Nanofiber Yarns," *Nanofibers - Prod. Prop. Funct. Appl.*, pp. 153–174, 2011.
- [10] A. Luzio, E. Canesi, C. Bertarelli, and M. Caironi, "Electrospun Polymer Fibers for Electronic Applications," *Materials (Basel.)*, vol. 7, no. 2, pp. 906–947, Jan. 2014.
- [11] K. Riaz *et al.*, "Polystyrene comb architectures as model systems for the optimized solution electrospinning of branched polymers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 104, pp. 240–250, 2016.
- [12] A. J. Ebele, M. Abou-Elwafa Abdallah, and S. Harrad, "Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment," *Emerg. Contam.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–16, 2017.
- [13] "Europos Parlamento ir Tarybos Direktyva 2013/39/ES 2013 m. rugpjūčio 12 d. kuria iš dalies keičiamos direktyvų 2000/60/EB ir 2008/105/EB nuostatos dėl prioritetinių medžiagų vandens politikos srityje," pp. 1–17, 2013.
- [14] "Europos Parlamento ir Tarybos Direktyva 2000/60/EB 2000 m. spalio 23 d. nustatanti Bendrijos veiksmų vandens politikos srityje pagrindus," 2000.
- [15] "Europos Parlamento ir Tarybos Sprendimas Nr. 2455/2001/EB 2001 m. lapkričio 20 d. nustatantis prioritetinių medžiagų vandens politikos srityje sąrašą ir papildantis Direktyvą 2000/60/EB."
- [16] "Europos Parlamento ir Tarybos Direktyva 2008/105/EB 2008 m. gruodžio 16 d.," pp. 84–97, 2008.

- [17] “Lietuvos Respublikos Aplinkos Ministro Įsakymas Dėl Lietuvos Respublikos Aplinkos Ministro 2004 M. Vasario 13 D. Įsakymo Nr. D1-71 „Dėl Vandenų Taršos Pavojingomis Medžiagomis Mažinimo Programos Patvirtinimo” Pakeitimo,” pp. 1–7, 2014.
- [18] Y. Yang, Y. S. Ok, K.-H. Kim, E. E. Kwon, and Y. F. Tsang, “Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 596, pp. 303–320, 2017.
- [19] “Diclofenac - sveikas.lt.” [Interaktyvus]. Prieiga internete: http://ligos.sveikas.lt/lt/vaistai/skeleto_raumenu_ir_sanariu_sistemai/diclofenac/#. [žiūrėta: 30-04-2017].
- [20] Y. Liu, L. Wang, B. Pan, C. Wang, S. Bao, and X. Nie, “Toxic effects of diclofenac on life history parameters and the expression of detoxification-related genes in *Daphnia magna*,” *Aquat. Toxicol.*, vol. 183, pp. 104–113, 2017.
- [21] V. Acuña *et al.*, “Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: Diclofenac as an example,” *Environ. Int.*, vol. 85, pp. 327–333, 2015.
- [22] P. Boisseaux, P. Noury, H. Thomas, and J. Garric, “Immune responses in the aquatic gastropod *Lymnaea stagnalis* under short-term exposure to pharmaceuticals of concern for immune systems: Diclofenac, cyclophosphamide and cyclosporine A,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 139, no. October 2016, pp. 358–366, 2017.
- [23] F. Cuklev, J. Fick, M. Cvijovic, E. Kristiansson, L. Förlin, and D. G. J. Larsson, “Does ketoprofen or diclofenac pose the lowest risk to fish?,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 229, pp. 100–106, 2012.
- [24] K. A. Kidd *et al.*, “Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 104, no. 21, pp. 8897–8901, May 2007.
- [25] “Scientific Facts on The risks of environmental effects of pharmaceutical and medicinal products.” [Interaktyvus]. Prieiga internete: <http://www.greenfacts.org/en/pharmaceuticals-environment/>. [žiūrėta: 13-05-2017].
- [26] A. Shailendra Mudgal and O. Shailendra Mudgal, “Study on the environmental risks of medicinal products, Final Report prepared for Executive Agency for Health and Consumers,” *BIO Intell. Serv.*, 2013.
- [27] J. O. Tijani, O. O. Fatoba, and L. F. Petrik, “A review of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds: Sources, effects, removal, and detections,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 224, no. 11, 2013.
- [28] “What will happen if a man takes estrogen injections? - Quora.” [Interaktyvus]. Prieiga internete: <https://www.quora.com/What-will-happen-if-a-man-takes-estrogen-injections>. [žiūrėta: 14-05-2017].

- [29] P. Sintesi, “antibiotics and anti-cancer drugs found in the environment” pp. 1–19, 2009.
- [30] Z.-H. Wen, L. Chen, X.-Z. Meng, Y.-P. Duan, Z.-S. Zhang, and E. Y. Zeng, “Occurrence and human health risk of wastewater–derived pharmaceuticals in a drinking water source for Shanghai, East China,” *Sci. Total Environ.*, vol. 490, pp. 987–993, 2014.
- [31] S. Lam, “Health Effects of Pharmaceuticals in the Water Supply: A Knowledge Synthesis,” 2014.
- [32] A. C. Collier, “Pharmaceutical Contaminants in Potable Water: Potential Concerns for Pregnant Women and Children.”
- [33] G. Rasier, J. Toppari, A.-S. Parent, and J.-P. Bourguignon, “Female sexual maturation and reproduction after prepubertal exposure to estrogens and endocrine disrupting chemicals: A review of rodent and human data,” *Mol. Cell. Endocrinol.*, vol. 254255, pp. 187–201, 2006.
- [34] M. Wu, D. Atchley, L. Greer, S. Janssen, D. Rosenberg, and J. Sass, “Dosed Without Prescription: Preventing Pharmaceutical Contamination Of Our Nation’s Drinking Water,” 2009.
- [35] B. N. Bhadra, P. W. Seo, and S. H. Jung, “Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon,” *Chem. Eng. J.*, vol. 301, pp. 27–34, 2016.
- [36] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M. Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, and R. Ocampo-Pérez, “Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review,” *Chemosphere*, vol. 93, pp. 1268–1287, 2013.
- [37] O. M. Rodriguez-Narvaez, J. M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, and E. R. Bandala, “Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review,” 2017.
- [38] I. Sirés and E. Brillas, “Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review,” *Environ. Int.*, vol. 40, pp. 212–229, 2012.
- [39] T. R. Moro, F. R. Henrique, L. C. Malucelli, C. M. R. de Oliveira, M. A. da Silva Carvalho Filho, and E. C. de Vasconcelos, “Adsorption of pharmaceuticals in water through lignocellulosic fibers synergism,” *Chemosphere*, vol. 171, pp. 57–65, 2017.
- [40] J. Ziemer, “Biopolymer Offers Biodegradable Alternative in Water Treatment - WaterWorld,” *WaterWorld*, 2016. [Interaktyvus]. Prieiga internete: <http://www.waterworld.com/articles/uwm/articles/print/volume-2/issue-1/features/biopolymer-offers-biodegradable-alternative-in-water-treatment.html>. [žiūrėta: 01-05-2017].
- [41] F. E. Ahmed, B. S. Lalia, and R. Hashaikh, “A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications,” *Desalination*, vol. 356, pp. 15–30, 2015.

- [42] C.H. Lee, C.L. Chiang, and S.J. Liu, "Electrospun nanofibrous rhodanine/polymethylmethacrylate membranes for the removal of heavy metal ions," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 118, pp. 737–743, 2013.
- [43] L. R. Rad, A. Momeni, B. F. Ghazani, M. Irani, M. Mahmoudi, and B. Nogreh, "Removal of Ni²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions using electrospun PVA/zeolite nanofibrous adsorbent," *Chem. Eng. J.*, vol. 256, pp. 119–127, 2014.
- [44] J. Matulevičius, L. Kliučininkas, ir D. Martuzevičius, "Electrospinning of cellulose acetate fibers from a ternary solvent system," *Chemija*, vol. 25, no. 2, pp. 125–129, 2014.
- [45] Richard A. Terwilliger and Gary A. Lamoureux, "Delivery System And Method For Interstitial Radiation Therapy Using Strands Constructed With Extruded Strand Housings," US 2003/0084988 A1, 2003.
- [46] C. Bastioli and Rapra Technology Limited., *Handbook of biodegradable polymers*. Rapra Technology, 2005.
- [47] X. Qin and D. Wu, "Effect of different solvents on poly(caprolactone) (PCL) electrospun nonwoven membranes," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 107, no. 3, pp. 1007–1013, Mar. 2012.
- [48] "Medicininių adatų tipai." [Interaktyvus]. Prieiga internete: <http://tavo sveikata.info/tag/kaip-pasirinkti-adatu-injekcijoms/>. [žiūrėta: 02-05-2017].
- [49] "Syringe Needle Gauge Chart | Sigma-Aldrich." [Interaktyvus]. Prieiga internete: <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/stockroom-reagents/learning-center/technical-library/needle-gauge-chart.html>. [žiūrėta: 02-05-2017].
- [50] B. H. Hameed, D. K. Mahmoud, and A. L. Ahmad, "Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (*Cocos nucifera*) bunch waste," *J. Hazard. Mater.*, vol. 158, no. 1, pp. 65–72, 2008.