

CZU: 542.943'7:615.281

OXIDAREA FOTOCATALITICĂ A AMOXICILINEI CU OXID DE TITAN (IV) ȘI PEROXID DE HIDROGEN

Larisa MOCANU, Maria GONȚA, Vera MATVEEVICI, Veronica PORUBIN-SCHIBĂTOR

Universitatea de Stat din Moldova

În această lucrare sunt prezentate rezultatele proceselor de oxidare eterogenă a amoxicilinei (AMX), în reactorul fotochimic de tip deschis cu oxid de titan (IV) și peroxid de hidrogen la iradierea cu raze UV (254 nm) în mediul slab acid. În procesul de oxidare fotochimică a AMX scopul principal include optimizarea condițiilor fizico-chimice în vederea degradării și oxidării/mineralizării eficiente a antibioticului (AMX). Astfel, la valoarea pH-ului de 3,8, doza de fotocatalizator TiO_2 de 200 mg/L și concentrația oxidantului H_2O_2 de 34 mg/L rezultă o performanță de degradare a AMX de 1-2% și un grad de oxidare/mineralizare, în medie, de 92% pentru concentrația substratului de 100 mg/L. La concentrații de 200 și 300 mg/L, rata de degradare este de 55% după 300 de secunde și, respectiv, de 65% după 180 de secunde, iar gradul de oxidare/mineralizare este, în medie, de 97-98% și se mărește nesemnificativ odată cu mărirea timpului de oxidare de la 60 de secunde până la 1200 de secunde. Deși epurarea are loc până la 98%, concentrația compușilor remanenți este ridicată (10-12 mgO/L), ceea ce indică la prezența unor compuși organici stabili, care sunt greu oxidabili în condițiile de mai sus.

Cuvinte-cheie: amoxicilină, oxidare fotocatalitică, oxid de titan, degradare, oxidare/mineralizare, sisteme model.

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF AMOXICILLIN FROM AQUEOUS SOLUTION BY TITANIUM DIOXIDE (IV) AND HYDROGEN PEROXIDE

This paper describes a study of photocatalytic oxidation of AMX by titanium dioxide from synthetic solutions in an open photochemical reactor with titanium oxide (IV) and hydrogen peroxide under UV irradiation (254 nm) in a weakly acidic medium. The photochemical oxidation process was carried out in order to optimize the physicochemical conditions for the degradation and efficient oxidation/mineralization of the antibiotic (AMX). Thus, at pH value 3.8, a 200 mg/L dose of TiO_2 photo catalyst, and 34 mg/L oxidant concentration (H_2O_2) lead to AMX degradation rate of 1-2% and an oxidation/mineralization degree, on average, of 92% at a substrate concentration of 100 mg/L. At concentrations 200 and 300 mg/L of antibiotic, the degradation rate is 55% after 300 seconds and 65% after 180 seconds, respectively. The oxidation/mineralization degree averages 97-98% and increases insignificantly when increasing the oxidation time from 60 seconds to 1200 seconds. Although the treatment process occurs up to 98%, the concentration of the remaining compounds is high (10-12 mgO/L), which indicates the presence of stable organic compounds that are difficult to oxidize under the above conditions.

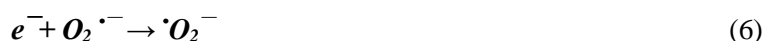
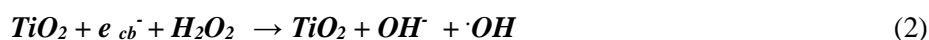
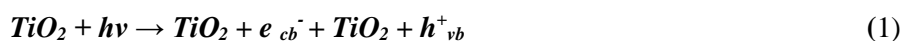
Keywords: amoxicillin, photocatalytic oxidation, titanium dioxide, degradation, oxidation/mineralization, synthetic systems.

Introducere

Apa este considerată una dintre cele mai importante componente ale vieții. Însă, odată cu dezvoltarea diferitor domenii industriale și a altor sectoare importante din economia mondială, a crescut și consumul de apă din sectoarele comunale, agricole și industriale, ceea ce a dus la degradarea calității apei. Această degradare reprezintă un interes sporit pentru comunitatea academică, mai ales în ultimii ani, deoarece, pe de o parte, poluanții evacuați sunt toxici, iar, pe de altă parte, se regăsesc într-o mare diversitate, ceea ce face epurarea dificilă [1-5]. Îngrijorarea față de contaminanții emergenți, cum ar fi compușii farmaceutici (CF), a crescut din cauza impactului lor negativ asupra ecosistemului [6], deoarece efluenții proveniți de la industriile farmaceutice sunt deversați în gurile de canalizare ale apelor uzate menajere, fluxurile naturale de apă (râuri, lacuri și iazuri), în sol etc. [7-10].

Dintre CF-uri, o atenție sporită se acordă antibioticelor, deoarece acestea sunt responsabile de evoluția bacteriilor și a genelor rezistente la antibiotice. Prezența lor în corpurile de apă afectează ecosistemul acvatic și reprezintă, de asemenea, o amenințare pentru sănătatea umană [11,12]. Conform datelor furnizate de OMS, 10% din medicamentele utilizate de pacienții din Republica Moldova sunt antibioticele. Un studiu din 2014 arată că cele mai utilizate antibiotice de către moldoveni au fost Ampicilina, Amoxicilina, Cefalotina, Cefamandolul etc. Amoxicilina este utilizată în mod predominant atât în medicina umană, cât și în medicina veterinară [13]. Mai mulți autori au raportat o concentrație notabilă de AMX în efluenții unității de fabricație, apele de suprafață, efluentul stației de epurare și alte compartimente de mediu [14,15].

Metodele de tratament convenționale, cum ar fi floclarea, osmoza inversă, coagularea etc., implică transferul poluantului dintr-o fază în alta [11]. Pe de altă parte, procesele de oxidare avansată (POA), precum fotocataliza directă și indirectă [16-18], procese Fenton și foto-Fenton [5,19,20], electro-Fenton [21], ultrasunetele [22] și alte procese hibride se bazează pe generarea de radicali hidroxil ($\cdot\text{OH}$), care sunt agenți puternic oxidanți și capabili să transforme poluanții în produse finale netoxice, cum ar fi CO_2 și H_2O [23]. Dintre toate aceste procese, fotocataliza eterogenă este o metodă eficientă de degradare și mineralizare a antibioticelor [4,24-26]. Se cunoaște că reacțiile fotocatalitice se inițiază atunci când un fotocatalizator semiconductor este iradiat cu lumină infraroșie, vizibilă sau ultravioletă. Astfel, după mai multe cercetări în care s-au folosit diferiți fotocatalizatori, precum ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , CdS , SnO_2 , ZnS , CeO_2 și WO_3 , s-a concluzionat că oxidul de titan (IV) este cel mai eficient, deoarece este non-toxic, fotoreactiv cu o fotosensibilitate ridicată, la fel, este inert chimic și biologic și, desigur, cel mai mare avantaj este prețul scăzut [1,14,24-27]. Mecanismele de interacțiune a compușilor organici cu oxidul de titan sunt cunoscute în literatura de specialitate [1,18,23,24]. Procesul de fotocataliză este determinat de iradierea catalizatorului, care este o substanță ce provoacă apariția unei reacții chimice ca răspuns la absorbția acestor radiații și nu se consumă. Fotocatalizatorii nu sunt implicați direct în reacțiile de oxidoreducere, însă asigură condițiile necesare pentru continuarea lor, conform reacțiilor (1)-(6).



De-a lungul timpului s-au realizat cercetări de fotooxidare eterogenă a AMX la diferite condiții fizico-chimice. Astfel, 2,5-3,0 mg/L de AMX a fost supus fotooxidării cu oxid de titan în mediul slab acid spre neutru, unde concentrația catalizatorului a variat în intervalul 10-750 mg/L, iar timpul de reacție a fost de 25-90 de minute. În rezultat, după 25 de minute de reacție și o doză de 10 mg/L de catalizator, amoxicilina s-a eliminat în proporție de 93%. Mai mult, rezultatele au sugerat că valoarea pH-ului nu a fost un factor influent în eficiența îndepărtării AMX [14]. Un alt studiu [1] raportează o eficiență de îndepărtare a AMX și a cefalexinei de 28-65% și, respectiv, de 49-82% la valoarea pH-ului 5,0 și la concentrația inițială a antibioticului de 15 mg/L după 15 minute de reacție în funcție de concentrația catalizatorului la intensitatea razelor UV de 18 W.

Un grup de cercetători [18] au investigat degradarea amoxicilinei (AMX) utilizând prin comparație fotocataliza cu TiO_2 și sono-fotocataliza sub acțiunea razelor UV (365 nm) și lumina solară. În rezultat, maximum de degradare a 30 mg/L de AMX a fost de 80% atunci când doza de TiO_2 a fost de 450 mg/L, concentrația H_2O_2 – de 150 mg/L și valoarea pH-ului – 7 la iradierea cu raze UV (672 W/m^2). La adăugarea peroxidului de hidrogen și unde sonore s-a atestat o îmbunătățire semnificativă a cineticii vitezei de degradare, însă rata de îndepărtare maximă a rămas aproape neschimbată. Metoda s-a dovedit eficientă în ceea ce privește degradarea AMX în apele uzate farmaceutice reale cu timp de reacție redus.

Conform referințelor, s-a ajuns la concluzia că fotocataliza este o metodă potențială pentru degradarea AMX în condiții optime la concentrații mici, dar acest proces trebuie adaptat la concentrații reale de substrat.

Ca urmare, prezentul studiu are ca scop principal optimizarea parametrilor de fotooxidare catalitică a amoxicilinei la concentrații reale cu oxid de titan (IV) sub formă de nanoparticule în lipsa și prezența peroxidului de hidrogen. Pentru a investiga procesul de degradare și oxidare, inițial s-au optimizat parametrii fizico-chimici care influențează procesul fotocatalitic, precum timpul de reacție, concentrația de TiO_2 , concentrația de H_2O_2 , concentrația substratului, valoarea pH-ului. După stabilirea condițiilor optime, s-a realizat oxidarea fotocatalitică a substratului în intervalul de concentrații de la 100 până la 300 mg/L, ceea ce reprezintă concentrațiile ce se găsesc în efluenții reziduali.

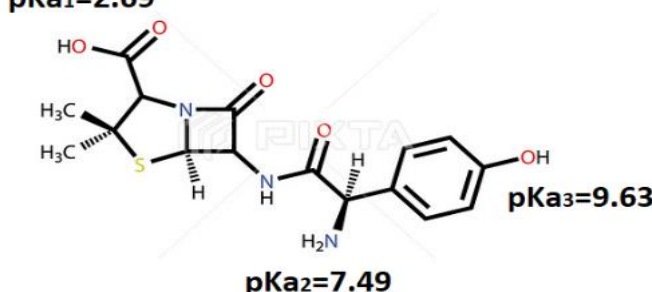
Metodologia cercetării

Reactivi. Toate substanțele utilizate în lucrarea de față au fost chimic pure. Amoxicilina sub formă de pulbere, cu specificațiile prezentate în Tabelul ce urmează, a fost furnizată de către SA „Acros”. S-a preparat o soluție

stoc apoasă de 2000 mg/L de AMX și din aceasta s-au pregătit soluții pentru curba de calibrare cu concentrațiile finale cuprinse între 5 și 500 mg/L.

Tabel

Structura chimică, specificațiile și valorile pKa a AMX

 <p>Formula moleculară</p>	Structura chimică	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S
	Masa moleculară	365,4 g/mol
	Stare	Solidă
	Solubilitatea în apă	3430 mg/L (la 298 K)

Oxidul de titan (IV) sub formă de nanoparticule (Sigma-Aldrich, Germania) este utilizat în calitate de catalizator, iar peroxidul de hidrogen, 30% (Sigma-Aldrich, Germania), a fost folosit în calitate de oxidant pentru a spori reacția de fotooxidare.

Pentru ajustarea pH-ului s-a utilizat soluția de acid sulfuric concentrat (H₂SO₄, 5M, Acros) și cea de hidroxid de sodiu (NaOH, 1M, Sigma-Aldrich, Germania). Toate soluțiile au fost preparate pe bază de apă distilată.

Echipamentul și modelarea sistemelor. Procesele fotochimice s-au realizat într-un reactor de tip deschis cu o capacitate totală de 0,5 L și un volum de soluție de lucru de 0,25 L, amplasat într-o cameră UV dotată cu lampă de tip Vilbert Lourmant VL 215 LC (50/60 Hz), iar puterea Philips a fiecărui tub (15 W) a fost poziționată orizontal deasupra reactorului. Cercetările experimentale s-au realizat la temperatura camerei – 20-22°C.

Soluția de lucru s-a realizat în următorul mod: într-un balon cotat de 0,25 L s-a trecut o probă alicotă de AMX ce urmează a fi oxidată, s-a adăugat un volum de apă distilată și valoarea pH-ului s-a ajustat cu ajutorul pH-metrului de tip Consort C3030. Pe perioada ajustării, soluțiile au fost agitate cu o viteză de 500 rpm cu ajutorul agitatorului magnetic de tip WissStir MSH-20D. După stabilirea pH-ului soluțiile au fost transferate în reactorul de tip deschis din camera UV și s-a adăugat nanoparticulele de oxid de titan cu concentrația corespunzătoare, cântărite, în prealabil, la balanța analitică Kern 200. Se fixează timpul de reacție și la anumite intervale de timp se determină concentrația remanentă a antibioticului și valoarea consumului chimic de oxigen. Soluțiile de AMX au fost agitate continuu pe durata procesului de fotooxidare cu ajutorul agitatorului magnetic de tip Wiss Stir dotat cu stabilizator de temperatură.

Metode de analiză. Prin metoda spectrofotometrică s-a determinat principalul indicator al proceselor de epurare – CCO-Cr. În baza valorilor CCO-Cr obținute practic s-a calculat gradul de oxidare și de mineralizare, conform relației (7):

$$\text{Gr. oxid. /min., \%} = \frac{(\text{CCO}_i - \text{CCO}_f)}{\text{CCO}_i} \times 100\% \quad (7)$$

Concentrația remanentă a substratului (AMX) a fost determinată din curba de calibrare, conform ecuației de regresie: $y=0,0009x+0,0041$, unde coeficientul de corelație este 0,9995. Legea Lambert-Beer se respectă în intervalul de concentrație de la 5 până la 400 mg/L.

Mecanismul de formare a complexului este bazat pe diazotarea acidului sulfanilic cu ionul nitrit în mediul acid și pe cuplarea produsului cu AMX în mediul alcalin cu utilizarea soluției de Na₂CO₃. Ca urmare, se formează un azocolorant gălbui, iar absorbanta complexului format se măsoară la 455 nm față de proba martor la spectrofotometrul UV-Vis T 80+.

Rezultate și discuții

În scopul optimizării procesului de oxidare fotocatalitică, concentrația de lucru a soluției de AMX a fost de 200 mg/L în 250 mL de soluție apoasă. Această concentrație inițială a fost aleasă pe baza valorilor reale din apele uzate industriale farmaceutice [7,9,10].

Influența valorii pH-ului de reacție. Pentru a studia efectul pH-ului inițial asupra fotodegradării AMX, s-au realizat o serie de cercetări experimentale în intervalul de pH de la 3,0 până la 9,0, la concentrația AMX de 200 mg/L, a oxidului de titan – de 100 mg/L și la concentrația H₂O₂ de 34 mg/L.

Valoarea pH-ului are un rol important în procesele fotocatalitice, deoarece, în dependență de pH-ul mediului de reacție, are loc distribuția diferită a sarcinilor pe suprafața catalizatorului (TiO_2), precum și capacitatea amoxicilinei de a se adsorbi și/sau disocia [10,28].

În rezultatul cercetărilor de laborator s-a constatat că amoxicilina se oxidează eficient în prezența peroxidului de hidrogen, catalizat de oxidul de titan (IV) la iradierea cu raze UV în intervalul pH-ului de 3,5-4,0. Degradarea AMX ajunge până la 50% timp de 600 de secunde, iar cu mărirea timpului de reacție sau a valorii pH-ului efectul de degradare se micșorează, ceea ce indică la faptul că catalizatorul se inactivează în aceste condiții de lucru.

Procentul de degradare după 300 de secunde de iradiere a fost 15, 18, 50, 26, 10 și 1% pentru AMX corespunzător valorilor pH-ului de 3,0, 3,5, 4,0, 5,0, 7,0 și 9,0, iar gradul de oxidare/mineralizare a fost de 96-97% pentru tot acest interval. Efectul pH-ului asupra degradării antibioticelor poate fi explicat luându-se în considerare proprietățile atât ale catalizatorului, cât și ale amoxicilinei. Pe măsură ce pH-ul crește, sarcina totală de suprafață a TiO_2 se schimbă de la pozitiv ($\text{pKa}_1 = 2,6$) la negativ ($\text{pKa}_2 = 9,0$), punctul de încărcare zero fiind la pH de 6,4. La fel, și pentru speciile ionice ale antibioticului, în mediul puternic acid predomină sarcinile pozitive, iar în mediul alcalin AMX este încărcată negativ. Când pH-ul soluției este acid, atât TiO_2 , cât și AMX sunt încărcate pozitiv. Deci, adsorbția AMX pe TiO_2 a fost redusă. Degradarea AMX la pH acid a fost mai mare în comparație cu pH-ul neutru, fapt ce poate fi atribuit hidrolizei amoxicilinei, așa cum a fost observat în [24]. Când pH-ul a fost alcalin, atât TiO_2 , cât și AMX au fost încărcate negativ și s-au creat forțe respingătoare între TiO_2 și AMX.

Deoarece procesul de oxidare a amoxicilinei depinde de activitatea adsorbantului (dioxidul de titan), în continuare a fost studiat procesul de oxidare a AMX cu peroxid de hidrogen în prezența oxidului de titan în funcție de concentrația lui inițială.

Influența concentrației catalizatorului

Pentru a observa efectul concentrației fotocatalizatorului asupra degradării AMX, concentrația de TiO_2 a fost variată în intervalul 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 și 0,5 g/L la pH optim de 3,8, iar restul parametrilor s-au păstrat constanți. Rezultatele prezentate în Figura 1 arată procesul de degradare a AMX în timp, reprezentat prin ecuațiile dreptelor la concentrația oxidului de titan (IV) de 0,1, 0,2 și 0,3 g/L.

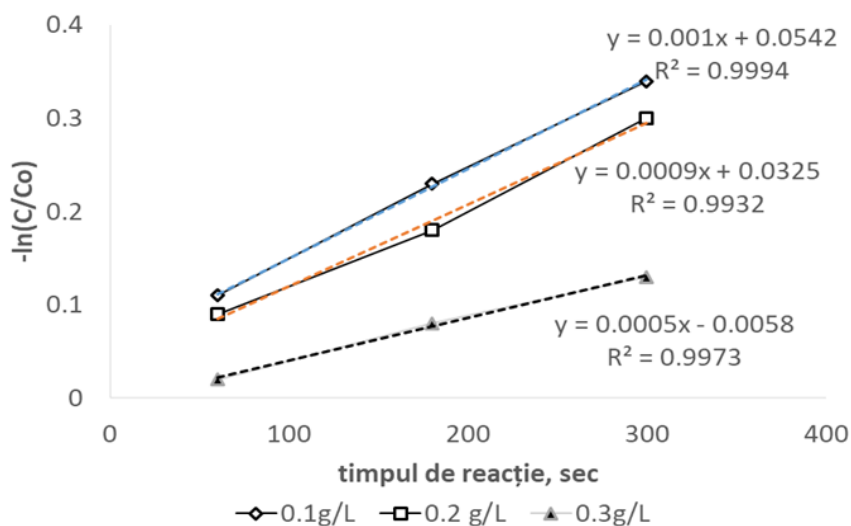


Fig.1. Cinetica procesului de fotodegradare a AMX în funcție de concentrația oxidului de titan (IV); $[\text{AMX}]_0=0,2$ g/L, pH=3,8.

Procentul de degradare a AMX după 300 de secunde de iradiere cu raze UV (254 nm) a fost de 29, 26, 16, 13 și 5% pentru concentrația inițială a catalizatorului de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 și 0,5g/L, iar gradul de oxidare/mineralizare a fost, în medie, de 96-97%. Creșterea suplimentară a concentrației de TiO_2 peste 0,3 g/L nu a produs o îmbunătățire semnificativă a procesului de degradare și oxidare/mineralizare a antibioticului (AMX). Acest lucru poate fi atribuit reducerii penetrării luminii, creșterii dispersiei luminii, aglomerării și

sedimentării la o concentrație mai mare de catalizator. Prin urmare, optimizarea dozei de TiO_2 poate ajuta la reducerea cantității de catalizator, precum și a cheltuielilor în degradarea fotocatalitică a AMX.

Deși a fost observată o eficiență maximă de oxidare/mineralizare de aproximativ 96-97% pentru tot intervalul de concentrații ale catalizatorului, viteza procesului a fost relativ mai mare pentru doza de TiO_2 de 0,1-0,2 g/L. Aceste concentrații au prezentat constante de viteză (0,001 și 0,0009 sec^{-1}), ceea ce poate fi util, în special, pentru epurarea unor volume relativ mai mari de apă uzată. Aceasta se explică prin faptul că procesul de oxidare are loc datorită oxidului de titan care catalizează descompunerea peroxidului de hidrogen cu formarea radicalilor OH, conform ecuațiilor (1)-(6). Concentrația radicalilor formați depinde direct de concentrația catalizatorului, însă până la un anumit punct. Excesul de catalizator scade performanța de oxidare/mineralizare, deoarece o parte din radicalii OH se unesc între ei și se formează peroxid de hidrogen.

Influența oxidantului asupra procesului de fotooxidare

Prezența oxidantului H_2O_2 în timpul procesului de oxidare fotocatalitică contribuie la creșterea producției de radicali OH și, prin urmare, mărește rata de degradare și de oxidare/mineralizare. În acest proces, H_2O_2 îndeplinește funcții binare. În primul rând, acceptă un electron fotogenerat din banda de conducere a semiconductorului pentru a forma radicali OH (reacția (2)). În plus, formează radicali OH conform reacției (8) [2,4]:



Pentru a investiga influența H_2O_2 , s-au efectuat o serie de cercetări experimentale prin modificarea concentrației inițiale de oxidant în intervalul 27-102 mg/L. În Figura 2 sunt expuse curbele cinetice de degradare fotochimică a AMX și se poate observa că la concentrația de 102 mg/L constanta de viteză este cea mai mare – 0,0019 sec^{-1} , însă nu cu mult mai mare decât la concentrația de 68 mg/L (0,0014 sec^{-1}). Liniaritatea graficelor, așa cum se arată în Figura 2, sugerează că degradarea fotocatalitică a antibioticului urmează aproximativ o reacție de ordinul pseudo întâi.

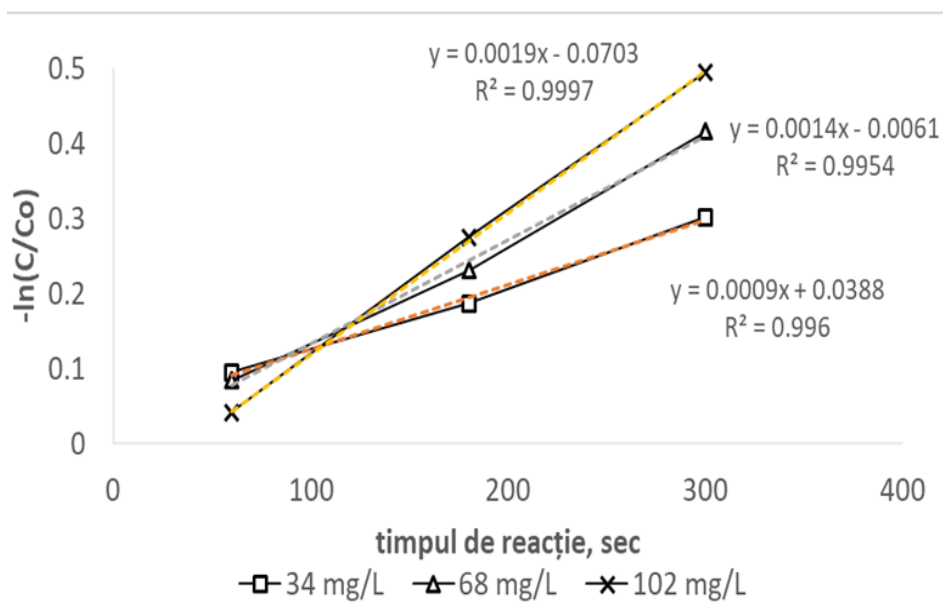


Fig.2. Cinetica procesului de fotodegradare a AMX în funcție de concentrația oxidantului – H_2O_2 ; $[\text{AMX}]_0=200$ mg/L, $[\text{TiO}_2]_0=200$ mg/L, pH=3,8, raze UV=254 nm.

Performanța de degradare a amoxicilinei în prezența peroxidului de hidrogen depinde atât de concentrația oxidantului, cât și de timpul de reacție. Pe măsură ce timpul de expunere la razele UV (245 nm) crește, are loc o îmbunătățire a performanței de degradare, care trece printr-un maximum – 55,8% la 300 de secunde, atunci când concentrația oxidantului este de 34 mg/L, iar cu mărirea, în continuare, a concentrației peroxidului până la 102 mg/L performanța degradării atinge 58% doar în 60 de secunde, conform graficului de mai jos reprezentat de Figura 3. Aceasta se explică prin faptul că odată cu mărirea concentrației inițiale de oxidant se mărește viteza de oxidare a amoxicilinei conform Figurii 2, ceea ce duce la o performanță mai ridicată într-un timp relativ scurt.

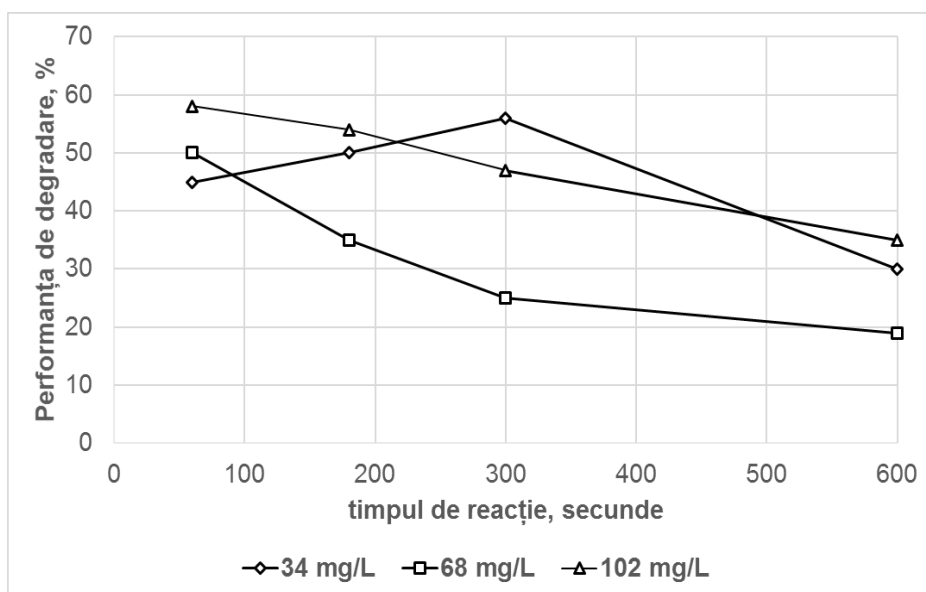


Fig.3. Performanța degradării (%) AMX în funcție de timpul de reacție la diferite concentrații de oxidant; [AMX]₀=200 mg/L, [TiO₂]₀=200 mg/L, pH=3,8, raze UV=254 nm.

Gradul de oxidare/mineralizare este în medie de 98% pe tot intervalul de concentrații ale oxidantului. Aceasta se explică prin faptul că în timpul procesului de oxidare a substratului are loc atât oxidarea, cât și mineralizarea compușilor organici intermediari cu formarea de acid hidroxobenzoic, CO₂ și H₂O [29], oxidarea căruia decurge mai lent în asemenea condiții. Ca rezultat, concentrația lui se micșorează nesemnificativ [30] și, de aceea, valorile consumului chimic de oxigen practic nu se schimbă, ceea ce indică la o concentrație permanentă de compuși organici nemineralizați, a căror concentrație depășește concentrația maximă admisibilă de deversare. Rezultatele procesului de oxidare/mineralizare sunt expuse în Figura 4.

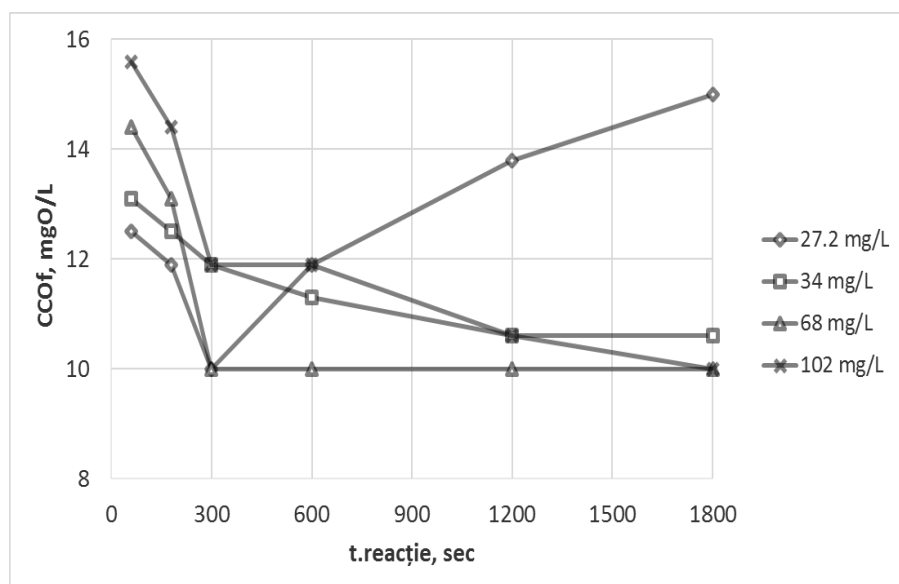


Fig.4. CCO remanent în funcție de timpul de oxidare la diferite concentrații de oxidant; [AMX]₀=200 mg/L, [TiO₂]₀=200 mg/L, pH=3,8, raze UV=254 nm, CCO_i=470 mgO/L.

După procesul de oxidare fotocatalitică, valorile CCO după 60 de secunde au fost de 12,5, 13,1, 14,4, 15,6 mgO/L pentru concntrațiile inițiale de peroxid de hidrogen de 27,2, 34,0, 68,0 și 102,0 mg/L, iar după 300 de secunde valorile CCO-Cr au scăzut nesemnificativ până la 10-12 mgO/L.

Influența concentrației amoxicilinei

Deși AMX în apele uzate municipale se găsește în concentrații mici (ng/L – mg/L), este destul de ridicată în efluentul farmaceutic. Astfel, pentru elaborarea unor potențiale metode eficiente de înlăturare, concentrația amoxicilinei în soluțiile de lucru a fost variată – de la 100 până la 300 mg/L. În intervale de concentrații mai mici de 100 mg/L s-au realizat o serie de studii anterioare [11,18,20,20,30]. Concentrația inițială a substratului de amoxicilină joacă un rol semnificativ în procesul de oxidare fotocatalitică și, prin urmare, are un efect considerabil asupra vitezei de oxidare a antibioticului în faza apoasă. Influența concentrației inițiale de amoxicilină asupra eficienței eliminării a fost studiată prin schimbarea concentrațiilor de amoxicilină de la 200 mg/L până la 300 mg/L, la un raport eficient între concentrația inițială (mol/L) de H_2O_2 și concentrația inițială de AMX (mol/L) de 3 la 1. Din Figura 5 se poate observa că viteza de oxidare a antibioticului depinde esențial de concentrația inițială a peroxidului de hidrogen, în special pentru concentrația amoxicilinei de 200 mg/L, însă la fel depinde și de concentrația inițială a substratului.

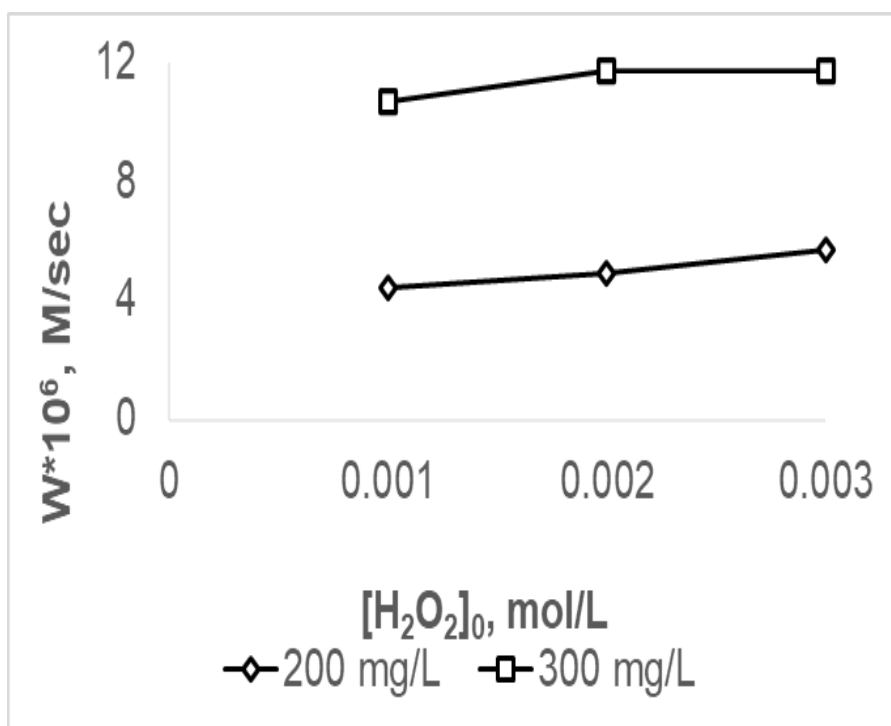


Fig.5. Dependenta vitezei de oxidare a AMX în funcție de concentrația oxidantului la diferite concentrații inițiale de substrat (200 și 300 mg/L de AMX); $[TiO_2]_0=200$ mg/L, pH=3,8, raze UV=254 nm, reacție=60 sec.

La o concentrație mai mare de amoxicilină (300 mg/L), viteza de reacție se dublează și este de $11,68 \cdot 10^{-6}$ M/sec față de viteza de reacție pentru concentrația AMX de 200 mg/L ($5,7 \cdot 10^{-6}$ M/sec). Această creștere poate fi explicată prin faptul că la concentrații mai mici de AMX siturile active de pe suprafața fotocatalizatorului sunt parțial ocupate de molecule adsorbite; astfel, transferul de masă a substratului este limitat. Conform datelor rezultate după procesul de oxidare fotocatalitică expuse în Figura 6, performanța de degradare a AMX este de 1-2% pentru concentrația substratului de 100 mg/L, iar pentru concentrația de 200 și 300 mg/L rata de degradare este de 55% după 300 de secunde și, respectiv, de 65% după 180 de secunde, conform diagramei prezentate în Figura 6a.

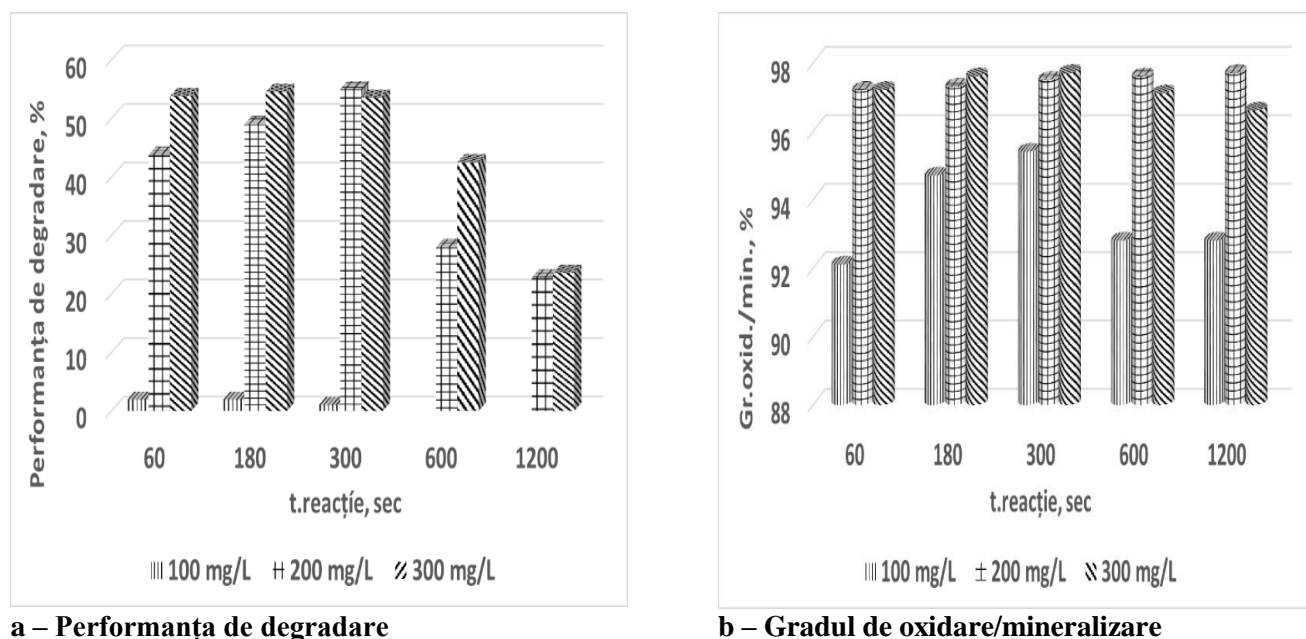


Fig.6. Eficiența de epurare a antibioticului în funcție de timpul de fotooxidare la diferite concentrații inițiale de substrat (100, 200 și 300 mg/L de AMX); $[\text{TiO}_2]_0=200$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=34$ mg/L, $\text{pH}=3,8$, raze UV=254 nm.

Conform celor prezentate în Figura 6b, procesul de oxidare/ mineralizare este cu mult mai eficient față de procesul de degradare. La prima etapă de oxidare a amoxicilinei se oxidează și se mineralizează compușii organici intermediari, în rezultat eficiența fiind de peste 90%, iar în funcție de timpul de expunere crește până la 92-95% pentru 100 mg/L AMX și, în medie, până la 97-98% pentru restul concentrațiilor de antibiotic. Gradul de oxidare/mineralizare se mărește nesemnificativ odată cu mărirea timpului de oxidare de la 60 de secunde până la 1200 de secunde. Deși epurarea are loc până la 97%, concentrația compușilor remanenți este de 11,9-12,5 mgO/L, conform rezultatelor prezentate în Figura 4, ceea ce indică la prezența unor compuși organici stabili, care sunt greu oxidabili în condițiile de mai sus.

Concluzii

În vederea scindării inelului β -lactam cu scopul de a transforma substratul în compuși mai simpli, este necesară oxidarea AMX cu $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ timp de 60-300 de secunde la valoarea pH-ului de 3,8, iar în rezultatul reacțiilor fotocatalitice are loc mineralizarea compușilor organici până la CO_2 și H_2O și transformarea azotului și sulfului din molecula de antibiotic în N_2 , NO_3^- , NH_3^+ și SO_4^{2-} . Ca urmare a procesului de oxidare, s-a stabilit că atât viteza de oxidare, cât și performanța de degradare se mărește odată cu timpul de iradiere, atunci când concentrația oxidului de titan este de 200 mg/L la lungimea de undă de 254 nm. La fel, s-a determinat că dependența procesului de concentrația peroxidului de hidrogen trece printr-un maximum la raportul dintre oxidant (H_2O_2) și antibiotic (AMX) de 3 la 1 și aceasta duce la mărirea vitezei de oxidare de 2,0-2,5 ori atunci când de mărește concentrația antibioticului în sistemele de analiză. Tot experimental s-a stabilit că gradul de oxidare/mineralizare a amoxicilinei în prezența $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ se schimbă neesențial (de la 97,5 până la 97,9%) odată cu mărirea concentrației peroxidului, amoxicilinei și a timpului de oxidare, iar concentrația remanentă a compușilor degradați se micșorează până la 10,6 mgO/L.

Referințe:

- FAZILATI, M., HASSANI, A., TORABIAN, A. Photocatalytic Degradation of Amoxicillin and Cephalexin from Aqueous Solution by ZnO and TiO₂. In: *International Congress on Engineering Science and Sustainable Urban Development Denmark* – Copenhagen September, 2018, p.1-10.
- DE CARVALHA, J.F., DE MORAES, J.E.F. Treatment of simulated industrial pharmaceutical wastewater containing amoxicillin antibiotic via advanced oxidation processes. In: *Environmental Technology*, 2020. [Accesat: 29.08.2020]. Disponibil: <https://www.tandfonline.com/loi/tent20>

3. GOZLAN, I., ROTSTEIN, A. AVISAR, D. Amoxicillin-degradation products formed under controlled environmental conditions: Identification and determination in the aquatic environment. In: *Chemosphere*, 2013, no.91(7), p.985–992. <http://doi:10.1016/j.chemosphere.2013.01.095>
4. VERMA, M., HARITASH, A.K. Review of advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of pharmaceutical wastewater. In: *Adv. Environ. Res.*, 2020, no.9(1), p.1–17. <http://dx.doi.org/10.12989/aer.2020.9.1.001>
5. MOCANU, L., GONȚA, M., MATVEEVICI, V. Optimizarea procesului de oxidare catalitică a amoxicilinei în soluții apoase. În: *Studia Universitatis. Seria „Științe Reale și ale Naturii”* 2020, nr.1(131), p.38-47. ISSN 1814-3237 ISSNNe 1857-498X
6. KAY, P., HUGHES, S.R., AULT, J.R., ASHCROFT, E.A. Widespread, routine occurrence of pharmaceuticals in sewage effluent combined sewer overflows and receiving waters. In: *Environmental Pollution*, 2017, no.220, p.1447–1455. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.087>
7. FATTA-KASSINOS, D., MERIC, S., NIKOLAOU, A. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. In: *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, no.399, p.251–275. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-010-4300-9>
8. LESTER, Y., MAMANE, H., ZUCKER, I., AVISAR, D. Treating wastewater from a pharmaceutical formulation facility by biological process and ozone. In: *Water Res.*, 2013, no.47, p.4349–4356. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.059>
9. TRAN, N., REINHARD, M., GIN, K. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. In: *Water Res.*, 2018, no.133, p.182–207. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>
10. CHEN, B., LIN, L., FANG, L., YANG, Y. Complex pollution of antibiotic resistance genes due to beta-lactam and aminoglycoside use in aquaculture farming. In: *Water Res.*, 2018, no.134, p.200–208. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2018.02.003>
11. CARVALHO, J. F., MORAES, J. E. F. Treatment of simulated industrial pharmaceutical wastewater containing amoxicillin antibiotic via advanced oxidation processes. In: *Environmental Technology*, 2020, p.1–37. <http://doi:10.1080/09593330.2020.1745296>
12. MENG, L., LI, X., WANG, X., MA, K., LIU, G., ZHANG, J. Amoxicillin effects on functional microbial community and spread of antibiotic resistance genes in amoxicillin manufacture wastewater treatment system. In: *J. Environ. Sci.*, 2017, no.61, p.110–117.
13. HOMEM, V., ALVES, A., SANTOS, L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton’s oxidation using design of experiments. In: *Sci. Total Environ.*, 2010, no.408, p.6272–6280. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.058>
14. DIMITRAKOPOULOU, D., RETHEMIOTAKI, I., FRONTISTIS, Z., XEKOUKOULOTAKIS, N.P. Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-/TiO₂ photocatalysis. In: *J. Environ. Manage.*, 2012, no.98, p.168–174. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.01.010>
15. TROVO, A.G., NOGUEIRA, R.F., AGUERA, A., FERNANDEZ-ALBA, A.R. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-fenton process -chemical and toxicological assessment. In: *Water Res.*, 2011, no.5, p.1394. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.029>
16. LOFRANO, G., LIBRALATO, G., SHARMA, S.K., CAROTENUTO, M. Nano based photocatalytic degradation of pharmaceuticals. In: *Nanotechnol. Environ. Remediat.*, 2017, p.221–238. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-53162-5_7
17. MONTEOLIVA-GARCÍA, A., MARTÍN-PASCUAL, J., MUÑO, M.M., POYATOS, J.M. Removal of carbamazepine, ciprofloxacin and ibuprofen in real urban wastewater by using light-driven advanced oxidation processes. In: *J. Environ. Sci. Technol.*, 2019. <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-019-02365-9>
18. VERMA, M., HARITASH, A.K. Photocatalytic degradation of Amoxicillin in pharmaceutical wastewater: A potential tool to manage residual antibiotics. In: *Environmental Technology and Innovation*, 2020, 20:101072. DOI: 10.1016/j.eti.2020.101072
19. DUTTA, S., GHOSH, A., MOI, S.C., SAHA, R. Application of response surface methodology for optimization of reactive azo dye degradation process by Fenton’s oxidation. In: *J. Environ. Sci. Dev.*, 2015, no.6 (11), p.818–823. <http://dx.doi.org/10.7763/IJESD.2015.V6.705>
20. VERMA, M., HARITASH, A.K. Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. In: *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, 7(1), 102886. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.102886>
21. TRELLE, C., OTURAN, N., KEITA, F.K., FOURDRIN, C. Regeneration of activated carbon fibre by electro-Fenton process. In: *Environ. Sci. Technol.*, 2018, no.52(13), p.7450–7457. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.8b01554>
22. PATIL, A.L., PATIL, P.N., GOGATE, P.R. Degradation of imidacloprid containing wastewaters using ultrasound-based treatment strategies. In: *Ultrason. Sonochem.*, 2014, no.21, p.1778–1786. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.02.029>

23. PALAK, CHAUHAN, S., KUMAR, K., HARITASH, A.K. Degradation of AY-36 using TiO₂ - UV photocatalytic system. In: *Appl. Chem. Eng.*, 2018, no.1(3), p.1–6. <http://dx.doi.org/10.24294/ace.v1i3.404>
24. ELMOLLA, E.S., CHAUDHARI, M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. In: *Desalination*, 2010, no.252, p.46–52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.003>
25. KANSAL, S.K., KUNDU, P., SOOD, S., LAMBA, R. Photocatalytic degradation of antibiotic levofloxacin using well-crystalline TiO₂ nanoparticles. In: *New J. Chem.*, 2014, no.38 (7), p.3220–3226. <http://dx.doi.org/10.1039/C3NJ01619F>
26. SHAYKHI, Z.M., ZINATIZADEH, AA. Statistical modelling of photocatalytic degradation of synthetic amoxicillin wastewater (SAW) in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor using response surface methodology (RSM). In: *J. Taiwan Inst. Chem.*, 2014, no.45(4), p.1717–1726. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.12.024>
27. MOOSAVI, F.S., TAVAKOLI, T. Amoxicillin degradation from contaminated water by solar photocatalysis using response surface methodology (RSM). In: *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2016, no.23, p.23262–23270. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-7349-y>
28. SAFARI, G.H., HOSEINI, M., SEYEDSALEHI, M., KAMANI, H. Photocatalytic degradation of tetracycline using nanosized titanium dioxide in aqueous solution. In: *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2015, no.12, p.603–616. <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-014-0706-9>
29. KLAUSON, D., BABKINA, J., STEPANOVA, K., KRICHEVSKAYA, M., PREIS, S. Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin. In: *Catal. Today*, 2010, no.151, p.39–45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.015>
30. GARCIA, J.C., OLIVEIRA, J.L., SILVA, A.E., OLIVEIRA, C.C. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reaction involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/ Fe²⁺/H₂O₂ systems. In: *Journal Hazardous Materials*, 2007, no.147, p.105–110. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.053>

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului *Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu*, cu cifrul 20.80009.5007.27.

Date despre autori:

Larisa MOCANU, master în Chimie ecologică și protecția mediului; cercetător științific în LCȘ *Chimie Ecologică și Tehnologii chimice moderne*, Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: lmdordea@gmail.com

ORCID: 0000-0003-3306-5292

Maria GONȚA, doctor habilitat, profesor universitar; cercetător științific în LCȘ *Chimie Ecologică și Tehnologii chimice moderne*, Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: mvgonta@yahoo.com

ORCID: 0000-0003-3476-0967

Vera MATVEEVICI, doctor în chimie; cercetător științific în LCȘ *Chimie Ecologică și Tehnologii chimice moderne*, Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: vmatveevici@yahoo.com

Veronica PORUBIN-SCHIBĂTOR, master în Chimie ecologică și protecția mediului; cercetător științific în LCȘ *Chimie Ecologică și Tehnologii chimice moderne*, Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: varvaraporubi@mail.ru

Prezentat la 16.12.2020