

CZU: 542.943:615.33:546.22

## STUDIUL CINETICII OXIDĂRII UNOR SULFONAMIDE CU IONII PERMANGANAT ÎN MEDIU BAZIC

Tatiana ISAC-GUȚUL, Elena TUTOVAN

Universitatea de Stat din Moldova

În lucrare au fost determinate condițiile optime de oxidare a unor antibiotice, reprezentanți din clasa sulfonamidelor (SA) – ftalilsulfatiazolului (FL) și acetazolamidei (AC) – cu ionii  $MnO_4^{2-}$  în soluții apoase în mediu bazic în sistemele  $KMnO_4$ -SA-NaOH:  $[KMnO_4] = (0,5-2,0) \cdot 10^{-3}$  M;  $[NaOH] = 0,05$  M,  $[NaClO_4] = 0,005 - 0,05$  M,  $[SA] = (0,1-1,0) \cdot 10^{-3}$  M. Pentru studiul legăturilor cinetice ale procesului de oxidare a fost utilizată metoda spectrofotometrică, realizându-se măsurarea absorbției amestecului reactant în timp la  $\lambda = 525$  nm, care corespunde maximului de absorbție a ionilor permanganat. Datele experimentale obținute au permis stabilirea ecuațiilor generale pentru viteza de reacție în funcție de concentrațiile tuturor substanțelor inițiale:

$$v = k[MnO_4^-][AC]^{0,91}[OH^-]^{0,62}$$

$$v = k[MnO_4^-][FL]^{0,56}[OH^-]^{0,24}$$

Prin metoda spectrofotometrică a fost depistat că în mediu bazic se formează ionii  $MnO_4^{2-}$ . Din spectrele electronice se observă dispariția semnalului pentru absorbția  $KMnO_4$  pe parcursul reacției la 525 nm și apariția maximului nou la 625 nm, caracteristic ionului manganat. În baza ecuației Arrhenius a fost determinată energia de activare în sistemul  $KMnO_4$ -AC-NaOH, care are valoarea 62,23 kJ/mol.

**Cuvinte-cheie:** permanganat, cinetică de oxidare, sulfonamide.

### KINETICS OF SOME SULFONAMIDES OXIDATION BY PERMANGANATE IONS IN BASIC MEDIUM

The present work studies the optimal conditions of oxidation of some sulfonamides (SA) antibiotics representatives – phtalazole (FL) and acetazolamide (AC) with  $MnO_4^-$  ions in aqueous solutions in basic medium in  $KMnO_4$ -SA-NaOH systems:  $[KMnO_4] = (0.5-2.0) \cdot 10^{-3}$  M;  $[NaOH] = 0.05$  M,  $[NaClO_4] = 0.005-0.05$  M,  $[SA] = (0.1-1.0) \cdot 10^{-3}$  M. For the study of kinetic regularities, the spectrophotometric method was used, the absorbance of reaction mixture at different time points was measured, at  $\lambda = 525$  nm, corresponding to maximum of permanganate ions absorption. The experimental data allowed the determination of the general equations for the reaction rates as a function of the initial concentrations of all substances:

$$v = k[MnO_4^-][AC]^{0,91}[OH^-]^{0,62}$$

$$v = k[MnO_4^-][FL]^{0,56}[OH^-]^{0,24}$$

By using the spectrophotometric method we found that  $MnO_4^{2-}$  ions are formed in basic medium. The electronic spectra show the disappearance of the band for  $KMnO_4$  absorption during the reaction at 525 nm and the appearance of the new maximum at 625 nm, characteristic for the manganate ion. The activation energy in the  $KMnO_4$ -AC-NaOH system based on the Arrhenius equation was determined, the value being 62.2 kJ/mol.

**Keywords:** Permanganate, oxidation kinetics, sulfonamides.

### Introducere

Sulfonamidele (SA) reprezintă un grup de medicamente bacteriostatice (denumite și sulfanilamide sau sulfonamide antibacteriene), care reunesc o clasă de antibiotice sintetice (chimioterapice) bacteriostatice cu spectru larg, în structura cărora se regăsește funcțională sulfonamidă. Acești compuși pot fi considerați derivați substituiți de sulfanilamide la azotul amidic, care este unul dintre primele antimicrobiene descoperite [1].

În ultimii 10 ani au fost publicate peste 1250 de articole având ca subiect sulfonamidele, printre care și cele ce reflectă cercetarea poluării mediului înconjurător de această clasă de antibiotice. Se menționează că fermele de animale reprezintă o sursă majoră de poluare a solului și apelor de suprafață de sulfonamide. Medicamentele sunt parțial metabolizate, însă mai mult de 50% din doza ingerată este eliminată fără modificări structurale. Apele poluate de aceste preparate ajung la stațiile de tratare (purificare) a apelor uzate, unde ele nu sunt totalmente descompuse și până la urmă pătrund în apele de suprafață. Concentrația sulfonamidelor în apele de suprafață poate varia în limitele de la  $ng \cdot L^{-1}$  până la  $mg \cdot L^{-1}$ , având loc migrarea foarte rapidă a acestora și

adsorbția lor pe suprafețele matricelor solide din mediul înconjurător (solul, sedimentul) [2,3]. Medicamentele date pot afecta grav flora și fauna chiar și la concentrații foarte mici din cauza stimulării apariției unor bacterii, care manifestă rezistență la acest grup de preparate. Pe de altă parte, antibioticele utilizate pentru tratarea animalelor în complexe de creștere a bovinelor și porcinelor nu doar poluează mediul înconjurător, dar și pătrund în microcantități în lactate, carne ș.a. produse respective. Consumul sistematic al produselor alimentare creează rezistență la acest grup de antibiotice și la oameni. Prin urmare, una dintre problemele importante constă în elaborarea metodelor mai eficiente de degradare a antibioticelor cu transformarea lor în mediul ambiant în substanțe biologic inactive [4,5]. Tentativele de a soluționa această problemă au provocat o cercetare intensă în ce privește detectarea, distribuția, transformarea sulfonamidelor și impactul lor asupra mediului ambiant.

Unul dintre oxidanții puternici pe larg utilizat în chimia analitică este permanganatul de potasiu. Se cunoaște că ionul de  $MnO_4^-$  este stabil atât în mediul acid, cât și în mediul bazic. Permanganat-ionul poate oxida mulți compuși organici: din amine se obțin nitroderivați, din alcooli se obțin cetone, din aldehide lineare se obțin acizi carboxilici, din acid oxalic se obține dioxid de carbon și din alchene se obțin diolii vicinali [6]. Din toate stările de oxidare posibile de la +2 până la +7, Mn(VII) reprezintă forma cea mai favorabilă pentru oxidarea substanțelor în mediul neutru și bazic. În mediul neutru și bazic permanganatul de potasiu se transformă în Mn(IV) ca stare intermediară și apoi în Mn(II) – starea finală stabilă, deoarece potențialul cuplului Mn(VII)/Mn(IV) este de 1,695 V, iar pentru cuplul Mn(VII)/Mn(II) – de 1,51V.

În ultimele câteva decenii a apărut o direcție nouă de oxidare avansată a antibioticelor care presupune utilizarea agenților chimici omogeni și eterogeni (procese de oxidare avansată – Advanced oxidation processes (AOPs)). Eficiența acestor sisteme este determinată de formarea radicalilor liberi, care reprezintă particule capabile să oxideze compuși organici nocivi în mod direct. Printre AOPs, într-un număr destul de mare de articole se menționează și  $KMnO_4$ , care în timpul oxidării poluanților poate forma radicali liberi și să se transforme în forme instabile de Mn(IV) și Mn(III) în calitate de autocatalizatori [7].

Procedeele de oxidare chimică cu utilizarea permanganatului de potasiu este frecvent aplicat pentru tratarea apelor reziduale, pentru controlul gustului, mirosului și pentru creșterea algelor. Acest reagent este relativ ieftin, stabil și foarte eficient într-o gamă largă de pH. Până în prezent oxidarea cu  $KMnO_4$  a demonstrat un mare potențial în degradarea multiplă a poluanților prezenți în microcantități, precum produse farmaceutice, hormoni și pesticide. Este de remarcat faptul că permanganatul reprezintă nu doar un oxidant puternic și versatil, dar și un model simplu pentru investigarea reactivității speciilor „metal-oxo”. Datorită importanței fundamentale și tehnologice a studiilor referitor la oxidarea antibioticelor cu ionii permanganat, în ultimele decenii se observă o evoluție de perspectivă avansată în soluționarea problemei privind modul de realizare a reacției.

### Material și metode

Cercetările au fost realizate în cadrul Departamentului Chimie al Universității de Stat din Moldova. În cadrul cercetărilor au fost utilizați următorii reactivi: ftalilsulfiazol (FL), comprimate 500 mg, producător „Darnița” SAP și acetazolamid – BP (AC), comprimate 250 mg producător Balkan Pharmaceuticals SRL;  $KMnO_4$  (cp); NaOH (ppa). În schema 1 sunt prezentate formulele de structură a SA utilizate.

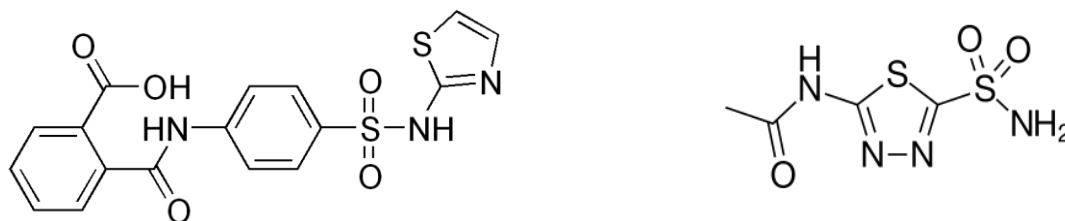
Pentru prepararea soluțiilor a fost utilizată apa distilată. Timpul de oxidare a SA a fost înregistrat cu ajutorul cronometrului. Spectrele în domeniul UV-VIS au fost înregistrate la spectrofotometrele *Agilent technologies CARY 300 UV-Vis* și „CΦ-46”. S-au folosit cuve de cuarț cu grosimea de 1cm ( $\pm 0,01$ cm). Pentru înregistrarea valorii pH-ului s-a folosit pH-metrul *ISO LAB, Laborgerate Gmb*.

1. Acidul

2. (N-(5-Sulfamoil-1,3,4-tiadiazol-2-

2-[[4-(1,3tiazol-2-ilsulfamoil)fenil]carbamoil]benzoic

il)acetamida



Schema 1. Structura FL – 1; Structura AC – 2.

**Rezultate și discuții**

Pentru a studia procesele de degradare a SA în sistemele  $KMnO_4$ -FL-NaOH și  $KMnO_4$ -AC-NaOH, este necesar de a determina condițiile optime de degradare a medicamentelor, de a stabili ecuația pentru viteza de reacție ca funcție de concentrația tuturor componentelor sistemului cercetat și de a elabora și selecta metodele de oxidare a SA utilizate.

Pentru studiul procesului de oxidare a SA nominalizate, inițial au fost determinate maximurile de absorbție a medicamentelor utilizate. În acest scop în lucrarea precedentă [8] au fost înregistrate spectrele de absorbție a preparatelor în soluție apoasă în domeniul UV și s-au determinat valorile  $\lambda_{max}$  pentru fiecare preparat care constituie  $\lambda_{max}(FL) = 284 \text{ nm}$  și  $\lambda_{max}(AC) = 265 \text{ nm}$ . Pentru studiul cineticii de reacție a fost utilizată metoda spectrofotometrică, realizându-se măsurarea absorbției amestecului reactant în timp în domeniul vizibil la  $\lambda = 525 \text{ nm}$ , care corespunde maximului de absorbție a ionului permanganat. Putem constata că antibioticele nominalizate nu împiedică determinarea absorbției  $KMnO_4$ , care are maximul de absorbție în domeniul vizibil.

În concordanță cu legea acțiunii maselor, viteza ambelor reacții poate fi reprezentată prin următoarea ecuație:

$$v = k[MnO_4^-]^{n_1}[SA]^{n_2}[OH^-]^{n_3}, \quad (1)$$

unde  $k$  reprezintă constanta de viteză;  $n_1, n_2, n_3$  – ordinele parțiale de reacție în raport cu  $MnO_4^-$ , SA (FL sau AC) și, respectiv,  $OH^-$ .

În cazul în care  $[MnO_4^-]_0 \ll [SA]_0$ ,  $[MnO_4^-]_0 \ll [OH^-]_0$ , poate fi considerat că în decursul reacției concentrația  $[SA] = \text{const}$  și  $[MnO_4^-] = \text{const}$ , astfel încât concentrațiile acestor componenți pot fi unificate într-o constantă comună pe lângă constanta de viteză a reacției:

$$k_{obs} = k[SA]^{n_2}[OH^-]^{n_3}, \quad (2)$$

unde  $k_{obs}$  reprezintă constanta aparentă (observată) de viteză.

Ținând cont de ecuația (2), ecuația (1) poate fi scrisă sub forma

$$v = k_{obs}[KMnO_4]^{n_1} \quad (3)$$

Din ecuația (3) se observă că în condițiile date viteza de reacție va depinde doar de concentrația ionilor  $MnO_4^-$  și că pentru determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu oxidantul poate fi utilizată metoda diferențială izolării a lui Ostwald.

În primul rând, s-au determinat condițiile optime de degradare a ftalilsulfatiazolului și acetazolamiei în sistemele  $KMnO_4$ -FL-NaOH și  $KMnO_4$ -AC-NaOH. Toate experimentele au fost efectuate la o temperatură constantă de  $25 \pm 0,20^\circ\text{C}$  la concentrații ale permanganatului de potasiu cu un ordin de mărime mai mic decât concentrația sulfonamidelor și a ionilor  $OH^-$ . Fiecare amestec reactant s-a preparat din soluțiile inițiale prin diluare, ținându-se cont de faptul că volumul total al amestecului de reacție este egal cu 15 mL. Concentrațiile inițiale ale reactanților sunt următoarele:

$$[KMnO_4] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}; C[NaOH] = 0,3 \text{ M}, [NaClO_4] = 0,2 \text{ M}, [SA] = (0,1-1) \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

În tabelele 1 și 2 sunt indicate volumele soluțiilor fiecărui component necesare pentru prepararea amestecului de reacție pentru fiecare experiment și concentrațiile respective în cazul sistemului  $KMnO_4$ -FL-NaOH:

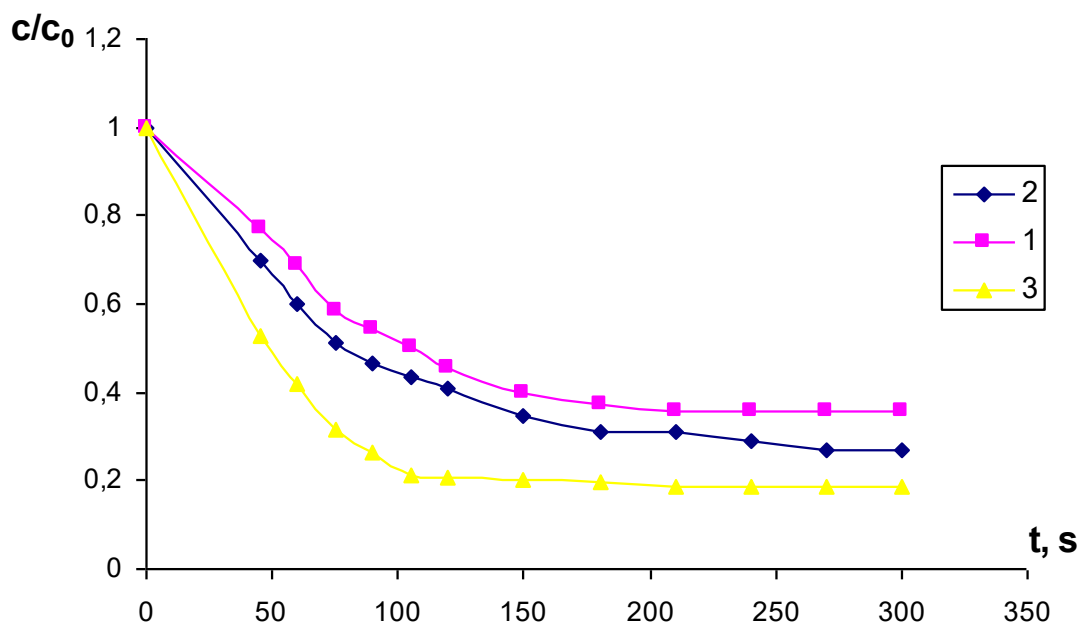
**Tabelul 1****Concentrațiile componentelor amestecului de reacție**

Nr.	$[MnO_4^-] \cdot 10^4, \text{ M}$	$[FL] \cdot 10^3, \text{ M}$	$[OH^-] \cdot 10^2, \text{ M}$	$[ClO_4^-] \cdot 10^2, \text{ M}$	$k, \text{ s}^{-1}$
1	2,67	0,99	3	5	0,018
2	5,33	0,99	3	5	0,0221
3	10,7	0,99	3	5	0,0316

**Tabelul 2****Volumele componentelor amestecului de reacție**

Nr.	$V(KMnO_4), \text{ mL}$	$V(FL), \text{ mL}$	$V(NaOH), \text{ mL}$	$V(NaClO_4), \text{ mL}$	$V(H_2O), \text{ mL}$
1	2,00	1,50	1,50	3,75	6,25
2	4,00	1,50	1,50	3,75	4,25
3	8,00	1,50	1,50	3,75	0,25

În Figura 1 sunt prezentate curbele cinetice de oxidare a FL pentru diferite concentrații ai permanganatului de potasiu.

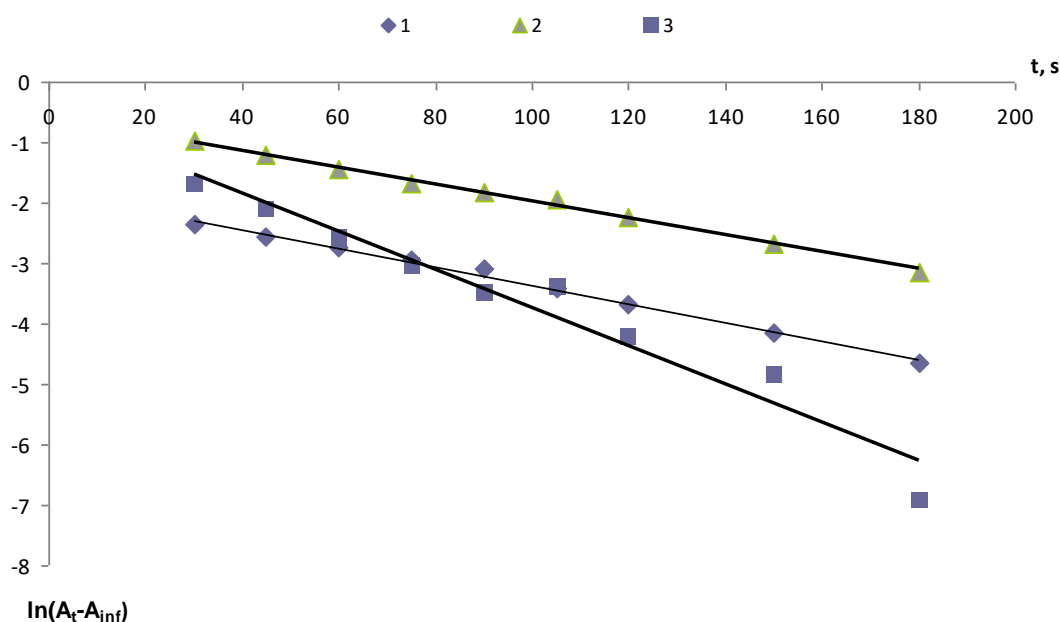


**Fig.1.** Gradul de decolorare a permanganatului de potasiu în sistemul  $KMnO_4$ - $FL$ - $NaOH$ :  
 1 -  $[MnO_4^-] = 2,67 \cdot 10^{-4}$  M; 2 -  $[MnO_4^-] = 5,33 \cdot 10^{-4}$  M; 3 -  $[MnO_4^-] = 10,70 \cdot 10^{-4}$  M  
 ( $[FL] = 9,9 \cdot 10^{-4}$  M;  $[NaOH] = 0,05$  M;  $[NaClO_4] = 0,05$  M;  $\lambda = 525$  nm;  $t = 25^\circ C$ ).

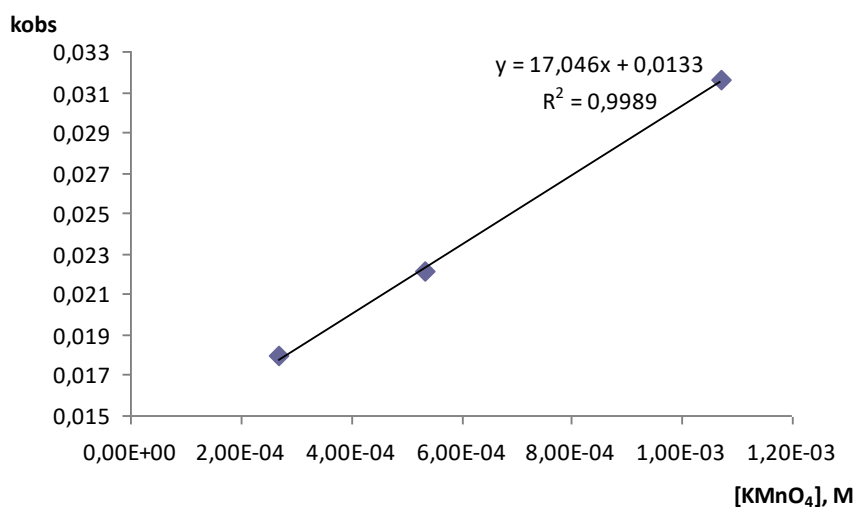
Se observă că la mărirea concentrației oxidantului viteza de reacție crește.

Pentru determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu ionii în cazul oxidării ambelor preparate reacția trebuie să fie realizată la diferite concentrații inițiale ale ionilor  $MnO_4^-$ , și la concentrații constante ale  $SA$  și  $OH^-$ , luând în considerare condiția că  $[MnO_4^-]_0 \ll [SA]_0$ ,  $[MnO_4^-]_0 \ll [OH^-]_0$ . În baza datelor obținute s-au construit dependențele  $\ln(A_t - A_\infty) = f(t)$  ( $A_t$ , și  $A_\infty$  sunt absorbanțele amestecului reactant la timpul  $t$ , și, respectiv, absorbanta remanentă), care reprezintă drepte cu pantă negativă (Fig.2 (a)).

(a)

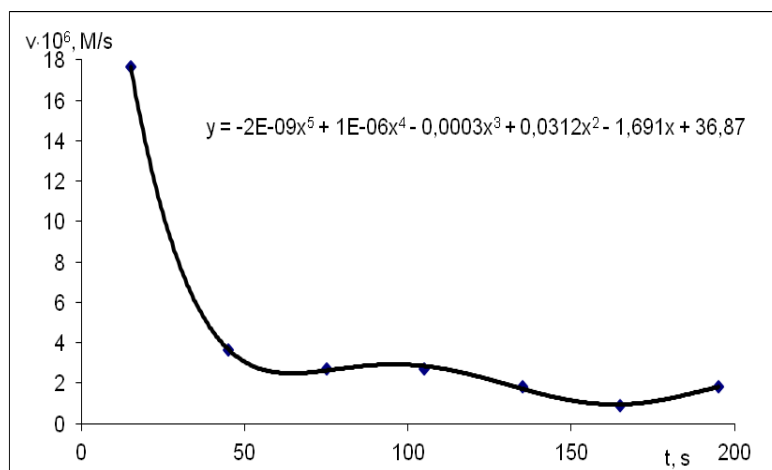


(b)



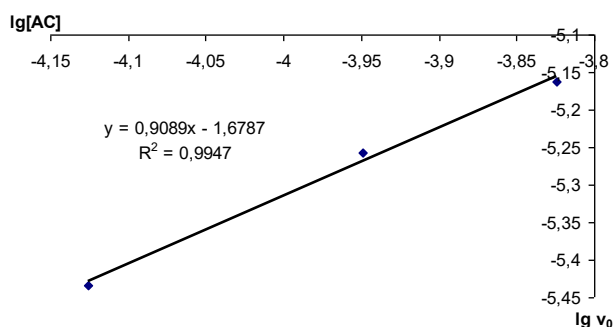
**Fig.2 (a)** Dependentele  $\ln(A_t - A_\infty) = f(t)$  în sistemul  $KMnO_4$ -FL-NaOH: 1 -  $[MnO_4^-] = 2,67 \cdot 10^{-4}$  M; 2 -  $[MnO_4^-] = 5,33 \cdot 10^{-4}$  M; 3 -  $[MnO_4^-] = 10,70 \cdot 10^{-4}$  M. ([FL] =  $9,9 \cdot 10^{-4}$  M; [NaOH] = 0,05 M; [NaClO<sub>4</sub>] = 0,05 M;  $\lambda = 525$  nm;  $t = 25^\circ C$ ); (b) Dependenta  $k_{obs} = f([MnO_4^-])$ .

După cum poate fi observat din Figura 2, dependentele  $\ln(A_t - A_\infty) = f(t)$  sunt liniare, ceea ce indică faptul că ordinul parțial de reacție în raport cu ionii  $MnO_4^-$  este egal cu unitatea în cazul ambelor antibiotice. Constanta aparentă de viteză crește direct proporțional cu concentrația  $MnO_4^-$  de la  $0,018 \text{ s}^{-1}$  până la  $0,0316 \text{ s}^{-1}$  (Fig.2 (b)). În continuare au fost studiate legitățile cinetice ale procesului de oxidare în sistemul  $KMnO_4$ -SA-NaOH în dependență de concentrația sulfonamidelor și a ionilor  $OH^-$ . În cazul AC ordinele parțiale de reacție în raport cu componenții reacției au fost determinate prin metoda vitezelor inițiale. Vitezele inițiale au fost calculate cu ajutorul programului Microsoft Excel din dependentele  $v = f(t)$ , utilizând aproximația polinomială de ordinul 4-5 (Fig.3).

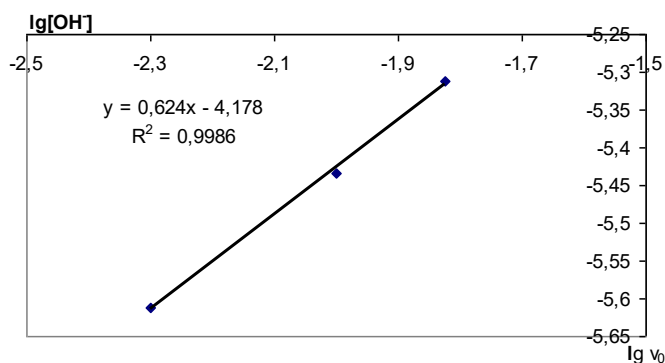


**Fig.3.** Determinarea vitezei inițiale prin aproximație polinomială în sistemul  $KMnO_4$ -AC-NaOH: ( $[MnO_4^-] = 1,07 \cdot 10^{-3}$  M; [AC] =  $7,49 \cdot 10^{-5}$  M; [NaOH] =  $1 \cdot 10^{-2}$  M; [NaClO<sub>4</sub>] =  $5 \cdot 10^{-2}$  M).

Pentru determinarea ordinelor parțiale de reacție au fost construite dependentele  $\lg v_0 = f(\lg[AC]_0)$  și  $\lg v_0 = f(\lg[OH^-]_0)$ , iar din panta dreptelor obținute s-au determinat ordinele parțiale de reacție în raport cu reactanții corespunzători (Fig.4,5).



**Fig.4.** Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu AC în cazul sistemului  $KMnO_4$ -AC-NaOH:  $[MnO_4^-] = 1,07 \cdot 10^{-3}$  M;  $[NaOH] = 1 \cdot 10^{-2}$  M;  $[NaClO_4] = 5 \cdot 10^{-2}$  M;  $\lambda = 525$  nm;  $t = 25^\circ C$



**Fig.5.** Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu  $OH^-$  în cazul sistemului  $KMnO_4$ -AC-NaOH:  $[MnO_4^-] = 1,07 \cdot 10^{-3}$  M;  $[AC] = 7,49 \cdot 10^{-5}$  M;  $[NaClO_4] = 5 \cdot 10^{-2}$  M;  $\lambda = 525$  nm;  $t = 25^\circ C$

Pentru determinarea ordinelor parțiale de reacție în raport cu FL și ionii  $OH^-$ , reacția s-a realizat la concentrația constantă a  $MnO_4^-$  și la concentrații diferite ale FL și  $OH^-$  (luând în considerare condiția  $[MnO_4^-]_0 \ll [FL]_0$ ,  $[MnO_4^-]_0 \ll [OH^-]_0$ ). Din dependențele grafice  $\ln(A_t - A_\infty) = f(t)$  s-au determinat valorile constantelor aparente  $k_{obs}$  (Fig. 6 (a)). În baza datelor obținute au fost construite dependențele grafice  $lgk_{obs} = f([FL])$  și  $lgk_{obs} = f([OH^-])$ , iar din panta dreptelor obținute s-au determinat ordinele parțiale în raport cu FL și ionii  $OH^-$  (Fig.6 b). Se observă că la mărirea concentrației medicamentului de la  $2,7 \cdot 10^{-4}$  M până la  $4,7 \cdot 10^{-4}$  M viteza de reacție crește.

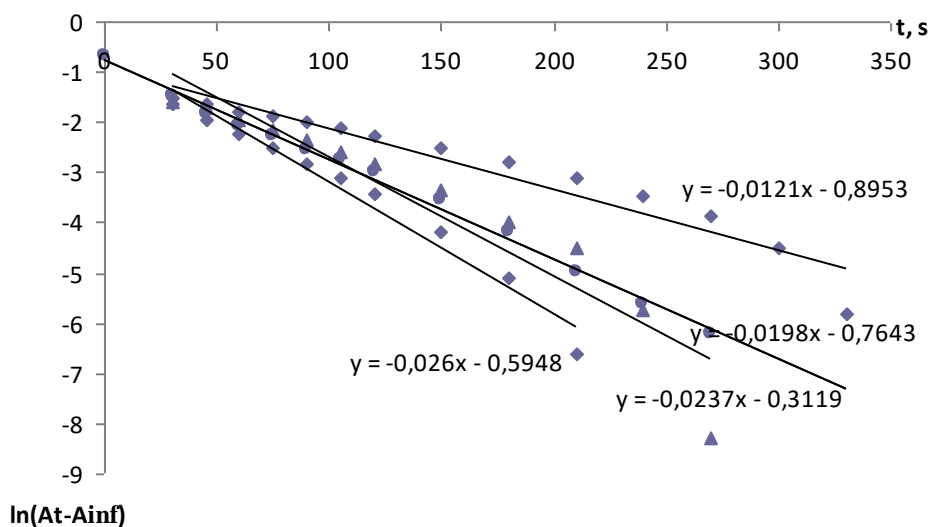
Rezultatele obținute ne-au permis să stabilim ecuațiile pentru viteza generală de oxidare a ambelor preparate în funcție de concentrația reactanților:

$$v = k[MnO_4^-][AC]^{0,91}[OH^-]^{0,62}$$

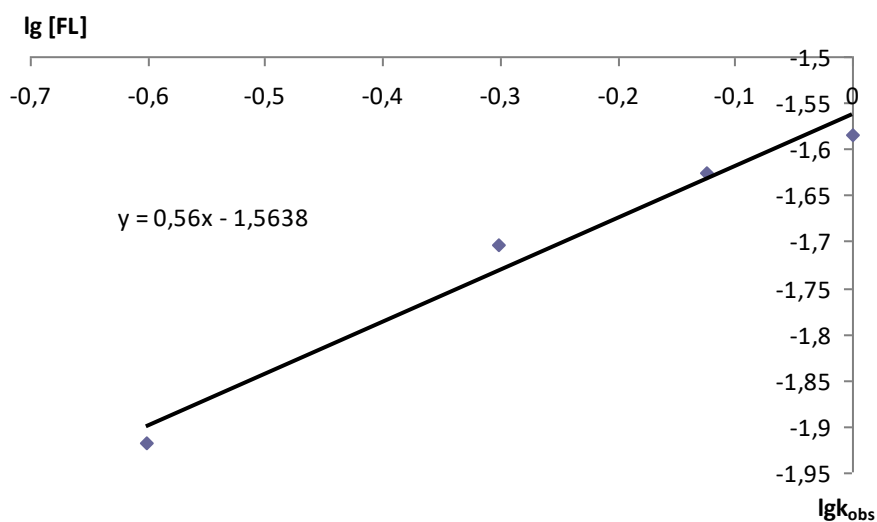
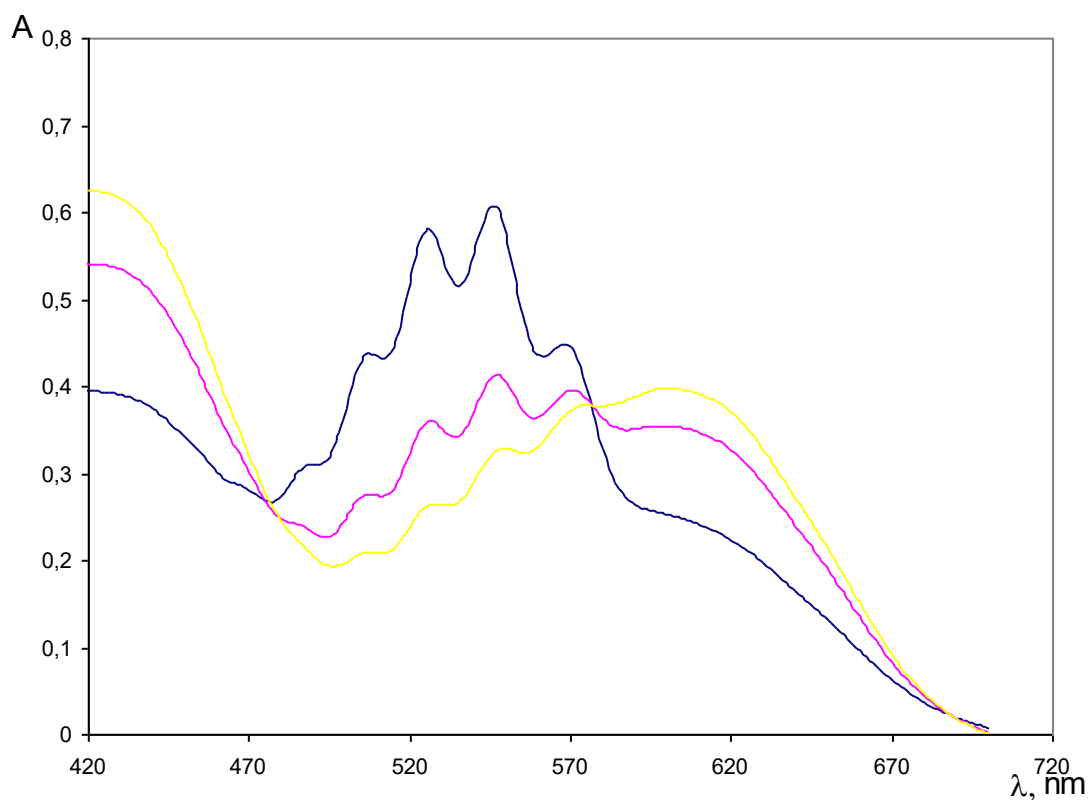
$$v = k[MnO_4^-][FL]^{0,56}[OH^-]^{0,24}$$

În timpul realizării reacției a fost observat că are loc transformarea culorii soluției cu amesturul reactant de la zmeurie caracteristică ionilor  $MnO_4^-$  la verde. Din bibliografie se cunoaște că în mediul bazic ionii  $MnO_4^-$  se transformă în  $MnO_4^{2-}$ . Din spectrele de absorbție prezentate în Figura 7 se observă dispariția semnalului pentru absorbția  $MnO_4^-$  la 525 nm și apariția maximului nou la 625 nm, caracteristic ionului manganat.

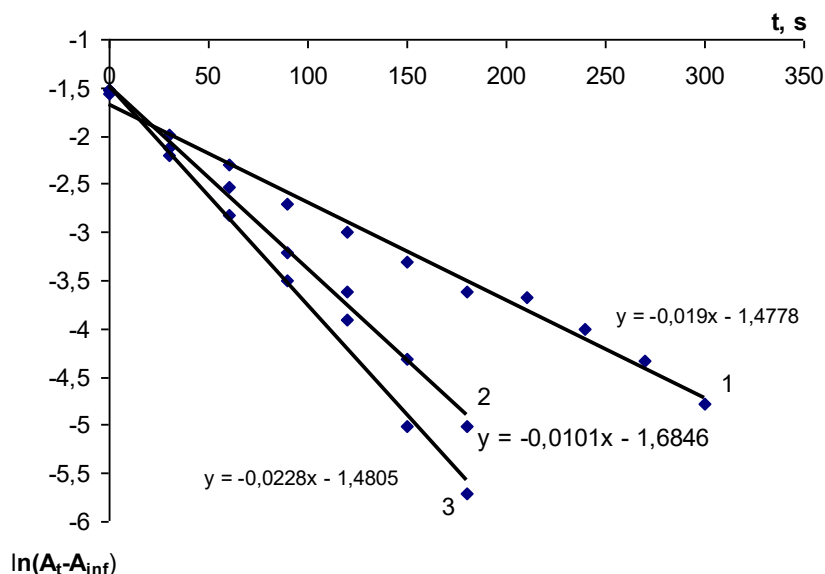
(a)



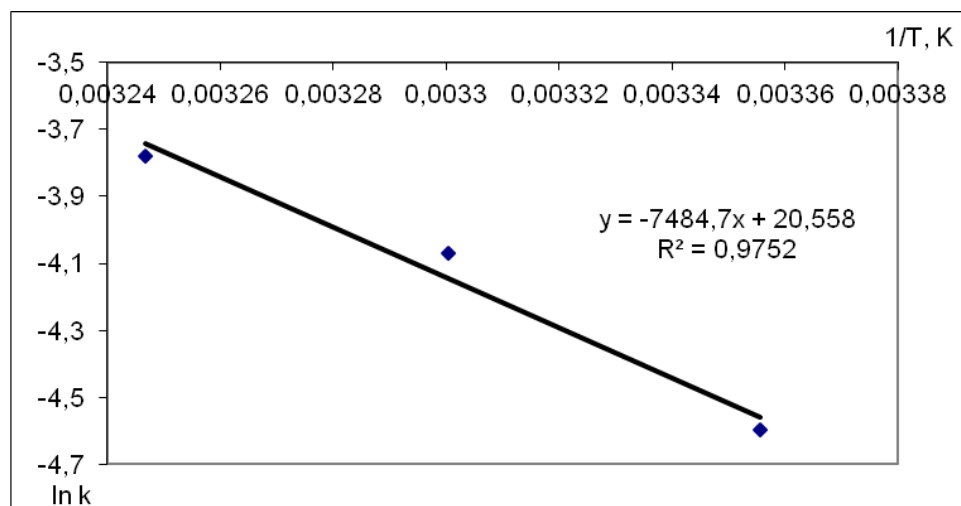
(b)

**Fig.6 (a)** Dependențele grafice  $\ln(A_t - A_\infty) = f(t)$  în sistemul  $KMnO_4$ - $FL$ - $NaOH$ :1 –  $[FL] = 0,25 \cdot 10^{-4}$  M; 2 –  $[FL] = 0,50 \cdot 10^{-4}$  M; 3 –  $[FL] = 0,75 \cdot 10^{-4}$  M. $([KMnO_4] = 1,07 \cdot 10^{-3}$  M;  $[NaOH] = 1,67 \cdot 10^{-3}$  M;  $[NaClO_4] = 5 \cdot 10^{-2}$  M;  $\lambda = 525$  nm;  $t = 25^\circ C$ ;**(b)** Dependența  $lg k_{obs} = f(lg[FL]_0)$ .**Fig.7.** Modificarea punctului maxim de absorbție în spectrele electronice a soluției cu amestecul reactant în sistemul  $KMnO_4$ -  $FL$ -  $NaOH$  pe parcursul reacției: $[FL] = 9,9 \cdot 10^{-4}$  M;  $[NaOH] = 0,05$  M;  $[NaClO_4] = 0,05$  M;  $[MnO_4^-] = 1,07 \cdot 10^{-3}$  M.

În continuare a fost studiat procesul de degradare a sulfonamidelor studiate la diferite temperaturi (25°C - 35°C). Curbele cinetice obținute sunt prezentate în Figura 8 pe exemplul sistemului  $KMnO_4$ -AC-NaOH. Se observă că odată cu mărirea temperaturii valorile constantei observate cresc. În baza dependențelor prezentate în Figura 8 au fost determinate constantele aparente de viteză și, utilizând forma integrală a ecuației Arrhenius, s-a determinat energia de activare ( $E_a$ ) a procesului examinat, care s-a dovedit a fi egală cu 62,23 kJ/mol (Fig.9).



**Fig.8.** Curbele cinetice de degradare a AC în sistemul  $KMnO_4$ -AC-NaOH la diferite temperaturi:  
1 – 25°C; 2 – 30°C; 3 – 35°C;  
([ $MnO_4^-$ ] =  $1,07 \cdot 10^{-3}$  M; [AC] =  $7,49 \cdot 10^{-5}$  M; [NaOH] =  $5 \cdot 10^{-3}$  M; [NaClO<sub>4</sub>] =  $5 \cdot 10^{-2}$  M).



**Fig.9.** Determinarea  $E_a$  pentru reacția de degradare a AC în sistemul  $KMnO_4$ -AC-NaOH:  
([ $MnO_4^-$ ] =  $1,07 \cdot 10^{-3}$  M; [AC] =  $7,49 \cdot 10^{-5}$  M; [NaOH] =  $5 \cdot 10^{-3}$  M; [NaClO<sub>4</sub>] =  $5 \cdot 10^{-2}$  M).

### Concluzii

În lucrare au fost determinate condițiile optime și legăturile cinetice de oxidare a unor sulfonamide (SA) ca reprezentanți ai antibioticelor – ftalilsulfatazolului (FL) și acetazolamidei (AC) – cu ionii  $MnO_4^-$  în soluții apoase în mediu bazic în sistemele  $KMnO_4$ -SA-NaOH:

$$[MnO_4^-] = (0,5-2,0) \cdot 10^{-3} \text{ M}; [NaOH] = 0,005 - 0,05 \text{ M}; [NaClO_4] = 0,05 \text{ M};$$

$$[SA] = (1-10) \cdot 10^{-4} \text{ M}$$



S-au determinat ecuațiile generale pentru viteza de reacție ca funcție de concentrația tuturor substanțelor inițiale:

$$v = k[MnO_4^-][AC]^{0,91}[OH^-]^{0,62}$$

$$v = k[MnO_4^-][FL]^{0,56}[OH^-]^{0,24}$$

Comparând expresiile pentru viteza de reacție în sistemele examinate, constatăm că impactul oxidantului este mai mare în cazul AC. Ordinul de reacție în raport cu substratul variază între 0,56 și 0,91, ceea ce denotă participarea diferitor cantități de molecule de medicament într-o etapă elementară a reacției. De asemenea, s-a observat că procesul de oxidare încetinește la sfârșitul reacției și în fiecare caz s-a depistat o absorbantă remanentă a ionilor de  $MnO_4^-$  în fiecare sistem examinat, ceea ce denotă că oxidantul nu se consumă total.

Spectrofotometric a fost depistat că în mediul bazic se formează ionii  $MnO_4^{2-}$ . Din spectrele electronice se observă dispariția semnalului pentru absorbția ionilor  $MnO_4^-$  pe parcursul reacției la 525 nm și apariția maximului nou la 625 nm, caracteristic ionului manganat.

În baza ecuației Arrhenius a fost determinată energia de activare în sistemul  $KMnO_4$ -AC-NaOH, care are valoare 62,23 kJ/mol.

Constatăm că ionii  $MnO_4^-$  oxidează eficient ftalilsulfatazolul (FL) și acetazolamida (AC) în mediu bazic. Pentru aplicarea acestei reacții în practică în scopul tratării apelor reziduale care conțin sulfonamide, este necesar de a realiza procesul de oxidare în sisteme-model, care conțin toți componenții necesari și de a analiza toxicitatea produșilor de reacție.

#### Referințe:

1. HRUSKA, K., FRANEK, M. Sulfonamides in the environment: a review and a case report. In: *Veterinarni Medicina*, 2012, vol.57, no.1, p.1-35.
2. SONG, D., JEFFERSON, W.A., CHEHG, H., et al. Acidic permanganate oxidation of sulfamethoxazole by stepwise electron-proton transfer. In: *Chemosphere*, 2019, NO.222, p.71-78.
3. YANG, Ji-F., HE, M., WU, T.-F., et al. Sulfadiazine oxidation by permanganate: Kinetics, mechanistic investigation and toxicity evaluation. In: *Chemical Engineering Journal*, 2018, no.349, p.56-65.
4. MUNAVALLI, D., PRAVEEN, N., et al. Kinetics and Oxidation of Fluoroquinolone Antibacterial Agent, Norfloxacin, by Alkaline Permanganate. In: *A Mechanistic Study Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, vol.48 (5), p.2548-2555.
5. KOVAKS, K., GROF, P., et al. Revising the Mechanism of the Permanganate's Oxalate Reaction. In: *J. Phys. Chem. A.*, 2004, vol.108 (50), p.11026-11031.
6. ГЕРИНОВИЧ, А.Д., ЖИТЕНЁВ, Б.Н., ВОРОНОВИЧ, Н.В. Очистка природных вод от фармацевтических препаратов методом окисления. В: *Вестник Брестского государственного технического университета*, 2012, №2, с.21-27.
7. AN, T., YANG, H., NIE, X., et al. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water. In: *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, vol.94, p.288-294.
8. ISAC-GUȚUL, T., TUTOVAN, E. Studiul oxidării unor sulfonamide în sistemul  $SN-H_2O_2$ -UV. In: *Studia Universitatis Moldaviae. Seria Științe Reale și ale Naturii*, 2020, nr.6(136), p.150-156. ISSN 1814-3237

**Notă:** Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului *Materiale nanostructurate avansate pentru aplicații termoelectrice și senzori*, cifrul 20.80009.5007.02, Program de Stat.

#### Date despre autori:

**Tatiana ISAC-GUȚUL**, doctor, conferențiar universitar; Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, Universitatea de Stat din Moldova.

**E-mail:** t\_isac@mai.ru

**ORCID:** 000-0003-1448-0722

**Elena TUTOVAN**, doctor, conferențiar universitar; Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, Universitatea de Stat din Moldova.

**E-mail:** elenatutovan@gmail.com

Prezentat la 21.05.2021