

**STABILIREA PARAMETRILOR FIZICO-CHIMICI DE OXIDARE FOTOCHIMICĂ A  
CEFALEXINEI CU REAGENTUL FENTON**

**DEGRADATION CEPHALEXIN BY PHOTO-FENTON REAGENT. DETERMINATION THE  
EFFECTS OF THE PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS**

**Larisa MOCANU,**  
Universitatea de Stat din Moldova  
E-mail: lmdordea@gmail.com  
ORCID ID: 0000-0003-3306-5292

**Maria GONȚA,**  
Universitatea de Stat din Moldova  
E-mail: maria.gonta@usm.md  
ORCID ID : 0000-0003-3476-0967

**Veronica PORUBIN-SCHIMBĂTOR**  
Departament Chimie Industrială și Ecologică,  
Universitatea de Stat din Moldova  
E-mail: varvaraporubin@mail.ru  
ORCID ID : 0000-0003-2640-3134

**Rezumat:** Această lucrare are drept scop principal studierea procesului de degradare și oxidare/mineralizare a sistemelor model ce conțin cefalexină prin utilizarea reagentului foto-Fenton. În vederea optimizării procesului de degradare, au fost stabiliți parametri fizico-chimici care influențează performanța de epurare a cefalexinei. Astfel, s-au realizat studii experimentale în intervalul de pH (2-11), în funcție de concentrația oxidantului (0,34-34 mg/L, catalizatorului (0-28 mg/L) și timpul de reacție (până la 120 min) la concentrația cefalexinei de 50 mg/L. Toate studiile experimentale au fost efectuate cu expunerea soluției de CLX la iradiere cu raze ultraviolete tip C.

În consecință, pentru oxidarea a 50 mg/L a fost obținută o eficiență optimă de degradare de 80% în mediul de reacție acid (pH=2,5) cu adăugarea a 3,4 mg/L oxidant (preoxid de hidrogen) și 5,6 mg/L ioni  $Fe^{2+}$  la iradiere cu raze ultraviolete de tip C ( $\lambda=254$  nm) timp de 60 min la temperatura camerei. Astfel, studiul actual a demonstrat că reagentul foto-Fenton poate fi utilizat în mod eficient ca proces de oxidare avansată pentru epurarea sistemelor cu conținut de cefalexină în condiții de mediu optimizate.

**Cuvinte cheie:** cefalexină, foto-Fenton, parametri fizico-chimici, optimizare

**Abstract:** This paper purposes to study the degradation and oxidation/mineralization process of cephalixin by using Photo-Fenton reagent. The degradation rate was carried out as a function of pH value in the range 2–11, concentration of oxidant  $H_2O_2$  (0,34–34 mg/L), catalyst  $Fe^{2+}$  (0–28 mg/L), contact time (up to 120 min) at 50 mg/L concentration of cephalixin. All experiments were performed with exposure to UVC irradiation.

Consequently, the 80% degradation rate was obtained at pH-2,5, oxidant concentration-3,4 mg/L, catalyst concentration-5,6 mg/L, substrate concentration-50,0 mg/L, and contact time-60 min. As a result of this, the actual study revealed that the Photo-Fenton process may be used effectively as an advanced oxidation treatment unit for degradation/mineralization of cephalixin under optimized conditions.

**Keywords:** cephalixin, Photo-Fenton, physicochemical parameters, optimization

### Introducere

Prezența compușilor farmaceutici în apele uzate prezintă adevărate pericole pentru mediul înconjurător. Această problemă a devenit actuală datorită dezvoltării industriale și creșterii graduale a populației din ultimile decenii. Prin urmare, studiile au raportat apariția unor noi tipuri de contaminanți periculoși proveniți din industria farmaceutică-compuși farmaceutici emergenți (CF) [1,2,3]. Deși, în natură acești compuși se găsesc în concentrații foarte mici de ordinul nanogramelor până la micrograme per litru, efectele lor negative asupra mediului ambiant și asupra umanității sunt studiate insuficient [2,3,4]. Antibioticele care inhibă dezvoltarea microorganismelor, sunt utilizate atât la tratarea oamenilor, cât și la

tratarea animalelor în scop farmaceutic și de prevenire a contaminării microbiene [3,5]. În plus, antibioticele reziduale sunt identificate în sol, pâna freatică, precum și în râuri, bazine etc. [3,6,7].

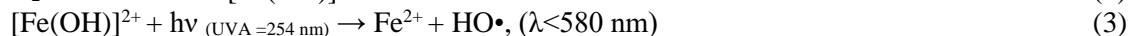
Antibioticul Cefalexina (CLX) aparține grupei de cefalosporine de primă generație (Tabelul 1) caracterizată de un inel heteroatomic format din trei atomi de carbon și un atom de azot, astfel identificând cefalexina ca  $\beta$ -lactamă [7,8]. Acest produs medicamentos de regulă, este prescris în tratarea infecțiilor tractului respirator și urinar, deoarece are o gamă largă de acțiune antimicrobiană, este unul dintre cele mai consumate antibiotice la nivel global, cu o scară largă de producție la nivel mondial [3]. Studiile de specialitate au arătat că 90% din cefalexina administrată nu este metabolizată de către organism, astfel cefalexina și metaboliții săi sunt excretați în urină și fecale. În pofida efectului terapeutic, acumularea acestui micropoluant în mediu ambiant conduce la apariția agenților patogeni multirezistenți, provocând un impact inconmesurabil asupra sănătății oamenilor și animalelor, precum și asupra ecosistemelor [1,3,9].

În consecință, îndepărtarea compușilor farmaceutici este importantă și prezintă un interes sporit în rândul cercetătorilor care studiază această ramură științifică. În vederea îndepărtării acestor tipuri de poluanți farmaceutici se folosesc cel mai des metodele chimice, fizico-chimice, biologice, inclusiv oxidarea chimică, tratamentul biologic, osmoza inversă, adsorbția pe cărbune activ ori pe alte tipuri de adsorbent [10,11,12]. Cu toate acestea, datorită gradului înalt de solubilitate și nedegradabilitate, metodele menționate mai sus prezintă performanțe de epurare scăzute. Studiile recente au demonstrat că procesele convenționale au rate variabile de îndepărtare a reziduurilor de antibiotice variind de la 20 până la 90% și, în plus, se produce cantități considerabile de deșeuri. Mai mult decât atât, în ciuda performanței de 90%, se formează sub produse care, de cele mai multe ori, sunt mai periculoase decât antibioticul original [4].

Dintre metodele distructive, o atenție sporită pentru degradarea majorității compușilor antibiotici din apa poluată prezintă procesele avansate de oxidare, cum ar fi: fotoliza directă folosind iradierea cu raze UV, peroxid de hidrogen combinat cu raze UV, procesele Fenton și foto-Fenton, oxidarea cu ozon, sonoliza, procese electrochimice etc. Aceste metode distructive prezintă interes științific deoarece au putere de transformare a majorității poluanților farmaceutici organici în compuși cu masă moleculară mică [2,4,6,9,10,12]. Deasemenea, aceste procese sunt capabile să genereze forme reactive de oxigen, în principal, cum ar fi radicali HO cu un potențial de oxidare de 2,8 V și foarte reactivi ( $t_{1/2}$  este de aproximativ 1 ns [13], la fel, ei sunt non-coroziivi pentru echipamente, reacționează cu compușii organici prin substituție electrofilă etc. [12,14]. Mai mult decât atât, procesul de mineralizare completă a poluanților farmaceutici (transformarea compusului până la  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  și ioni anorganici) poate fi realizată fără a fi realizat transferul de fază al compușilor emergenți [12]. Însă, aceste procese de oxidare sunt dependente de valoarea pH-ului, valorile CCO inițial și grosimea stratului de efluent [4].

Conform literaturii de specialitate [1,2,4], aplicarea procesului foto-Fenton reduce costurile tratamentului, este ușor de utilizat și are o eficiență ridicată de îndepărtare a reziduurilor medicamentoase din apele poluate. Sărurile de  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  necesar pentru stabilirea pH-ului acid precum și peroxidul de hidrogen sunt substanțe chimice ușor disponibile. În plus, utilizarea radiației UVC grăbește producerea de radicali OH, astfel micșorându-se consumul de  $\text{H}_2\text{O}_2$  comparativ cu consumul de oxidant din procesul de oxidare catalitică cu reagentul Fenton. Înlăturarea compușilor farmaceutici din apele reziduale prin aplicarea procesului foto-Fenton este o alternativă a procesului Fenton pentru degradarea și oxidarea/mineralizarea cefalexinei [14].

Reacția foto-Fenton are la bază mecanismul de oxidare Fenton combinat cu iradierea cu raze solare, care descrie, în primul rând, interacțiunea dintre ionii  $\text{Fe}^{2+}$  cu  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ecuația 1). După carei, ionii  $\text{Fe}^{3+}$ , formează complecși ferici ( $[\text{Fe(OH)}]^{2+}$ ) care absorb lumina între-un spectru larg ( $\lambda=290$  și  $\lambda=410$  nm) și, astfel, se reduc în mediul apos prin expunerea la raze UV. În consecință, se generează suplimentar radicali OH (ecuația 3) prin fotoreducerea ionilor ferici ( $\text{Fe}^{3+}$ ) la ioni feroși ( $\text{Fe}^{2+}$ ) atunci când mediul de reacție este puternic acid (ecuația 2) [5,15] și prin fotoliza  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ecuația 4). Reacția descrisă de ecuația 4 este caracteristică proceselor red-ox.



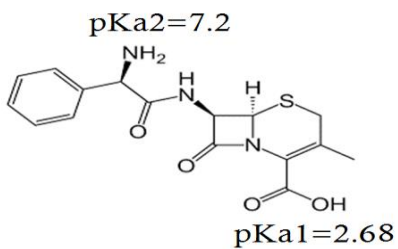
Procesul de oxidare fotocatalitică cu reagentul Fenton este o metodă utilizată pe larg la scară de

laborator însă, este foarte important de optimizat parametrii operaționali pentru a obține cel mai bun rezultat posibil. În acest context, acest lucrare are ca obiectiv principal stabilirea parametrilor fizico-chimici care influențează direct atât rata de oxidare/mineralizare, cât și cea de degradare a antibioticului propus spre studiere. Astfel, ca urmare a scopului propus, se studiază efectul pH-ului soluției cu conținut de cefalexină, concentrația peroxidului de hidrogen ( $H_2O_2$ ) și concentrația ionilor  $Fe^{2+}$  la iradiere cu raze UVA ( $\lambda=254$  nm).

### Metodologia cercetării

*Reactivi.* Toate chimicalele folosite sunt chimic pure. Specificațiile cefalexinei sunt expuse în Tab. 1. Peroxidul de hidrogen ( $H_2O_2$ , 30%, Sigma-Aldrich) are rol de oxidant, iar în calitate de catalizator s-a folosit ionii  $Fe^{2+}$  proveniți din sarea Mohr ( $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \times 6 H_2O$ , 99%, Ecochimie SRL). pH-ul soluțiilor s-a reajustat cu soluție de acid sulfuric concentrat ( $H_2SO_4$ , 98%, Acros) și soluție de hidroxid de sodiu (NaOH, 98%, Sigma-Aldrich).

Tabelul 1. Structura chimică, specificațiile tehnice și valorile pKa ale cefalexinei [16]

	<b>Structura chimică</b>	$C_{16}H_{17}N_3O_4S$
	<b>Greutate moleculară</b>	347,4 g/mol
	<b>Stare</b>	Solidă
	<b>Solubilitatea (apă)</b>	10000 mg/L (la 298 <sup>0</sup> K)

### Pregătirea soluției ce conține antibiotic

La balanța analitică (KERN) s-a cântărit 0,2000 g de cefalexină (cu specificațiile tehnice din Tabelul 1). După cântărire s-a transferat într-un balon cotat de 100 mL pentru a obține soluție de cefalexină cu concentrația finală de 2,0 g/L. Soluția de antibiotic a fost preparată zilnic.

*Procedeele experimentale.* Procesele de oxidare fotochimice s-au realizat în camera de fotoiradiere care este dotată cu lampă Vilbert Lourmant VL 215 LC (50/60 Hz) poziționată orizontal deasupra reactorului discontinuu confecționat din sticlă borosilicat cu volumul de 500 mL, diametrul-15 cm și înălțimea-10 cm amplasat pe un agitator. Toate cercetările experimentale s-au realizat la presiune normală și temperatura camerei.

Soluțiile ce conțin 50 mg/L cefalexină au fost modelate în felul următor: într-un balon cotat cu volumul de 500 mL a fost adăugat un volum prestabilit de soluție de antibiotic (2 g/L) și s-a agitat timp de 2 min cu ajutorul agitatorului magnetic cu viteză de agitare de 500 rpm. Ulterior, s-a adăugat soluție de ioni  $Fe^{2+}$  și s-a reajustat pH-ul la pH-metrul Consort C3030, adăugându-se cu picătura soluție de  $H_2SO_4$  (1N). S-a continuat agitarea pentru încă 1 min și soluțiile cu conținut de CLX s-au transferat în reactorul din camera de fotoiradiere. S-a adăugat  $H_2O_2$  cu concentrația corespunzătoare și s-a fixat timpul de reacție zero. La intervale fixe de timp de 1, 5, 30, 60 și 120 min s-au prelevat câte 5 mL de probă și pentru determinarea concentrației remanente a CLX (C) și consumul chimic de oxigen (CCO). În timpul procesului de fotooxidare, sistemele s-au agitat continuu cu ajutorul agitatorului magnetic de tip Wiss Stir dotat cu stabilizator de temperatură.

*Metode de analiză.* Determinările spectrofotometrice calitative și cantitative au fost realizate la spectrofotometrul UV/Vis T80+ dotat cu soft de înregistrare a spectrelor și prelucrare a datelor obținute.

A fost determinată concentrația reamanetă a cefalexinei ( $C_f$ ) după maximul de absorbție ( $\lambda=260$  nm) și concentrația compușilor organici remanenti ( $CCO_f$ ), conform metodologiei [17,18].

Din curba de calibrare a fost determinată concentrația remanentă a substratului (CLX) conform ecuației de regresie:  $y=0,0298x+0,00458$ , unde coeficientul de corelație este 0,9994. Toate concentrațiile se înscriu pe o dreaptă liniară în intervalul de concentrații 1,0-100,0 mg/L în conformitate cu legea Lambert-Beer.

Pentru curba de calibrare au fost adăugate părți alicote din soluțiile stoc (2,0 g/L), în baloane calibrate de 0,025 L pentru a obține diferite concentrații inițiale ale antibioticului, de la 1,0 până la 400,0 mg/L. S-a măsurat  $A_{260}=f(C)$  față de proba martor la spectrofotometrul UV-Vis T 80+.

Performanța de degradare a CLX s-a calculat în baza valorilor  $C_{CLX}$  obținute după măsurare, conform

relației 1:

$$P, \% = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100\% \quad (1)$$

unde  $C_i$  - concentrația inițială a CLX,  
iar  $C_f$  - concentrația reamanetă după oxidare

CCO remanent a fost determinat prin măsurarea absorbăției probelor de analiză la  $\lambda=600$  nm. Concentrația remanentă a poluanților farmaceutici (CCO) s-a determinat din curba de calibrare care este descrisă de ecuației drepte de regresie: absorbăția=0,0016 x concentrația (mg/L)+0,003, unde coeficientul de regresie este  $r^2=0,9998$ , panta dreptei are valoarea 0,0016, iar interceptul cu ordonata este +0,003.

În baza valorilor  $CCO_f$  obținute, s-a calculat gradul de oxidare și de mineralizare, conform relației 2:

$$Gr.oxid/min, \% = \frac{(CCO_i - CCO_f)}{CCO_i} \times 100\% \quad (2)$$

unde  $CCO_i$  reprezintă concentrația inițială a compușilor organici,  
iar  $CCO_f$  este concentrația reamanetă

### Rezultate și discuții

Pentru optimizarea procesului de foto-oxidare a CLX cu reagentul Fenton, concentrația antibioticului în sistemele analizate a fost de 50 mg/L. Această concentrație se regăsește în apele uzate industriale farmaceutice [2].

*Influența temperaturii.* Ca rezultat al studiului bibliografic [1,2,4], s-a constatat că gradul de îndepărtare a CLX atât după valorile CCO, cât și după  $C_f$  crește odată cu temperatura, rezultând viteze de reacție mai mari la temperaturi sub 20 °C. În intervalul 10-40 °C, nu s-au atestat variații ale gradului de îndepărtare. Cu toate acestea, atunci când temperatura crește de la 40 până la 50 °C, eficacitatea reactivului scade. Acest lucru se datorează descompunerii accelerate a  $H_2O_2$  în oxigen și apă. Din punct de vedere practic, majoritatea proceselor foto-Fenton se realizează la temperaturi cuprinse în intervalul 20–40 °C.

*Influența pH-ului.* Performanța procesului de foto-oxidare a sistemului model cu conținut de CLX depinde semnificativ de pH-ul soluției. Valoarea pH-ului are influența asupra structurii antibioticului, vitezei de reacție precum și asupra generării cantității de radicali OH. La fel, influențează formarea diferitor specii de ioni metalici, care sunt responsabili direct de descompunerea  $H_2O_2$ . Optimizarea concentrației de peroxid de hidrogen reduce cantitatea catalizator necesară în mediul de reacție [2].

În vederea stabilirii valori optime de pH, s-au păstrat constantă concentrația peroxidului de hidrogen-3,4 mg/L, a catalizatorului-5,6 mg/L și a antibioticului-50 mg/L și s-a variat de la 2 la 11 valorile pH-ului. Acest interval s-a ales în baza valorilor pKa a antibioticului (Tab. 1) [11]. Rezultatele cercetărilor din ultimii ani arată o performanță de înlăturare destul de ridicată la pH-3 [19] și recomandă ca procesele de oxidare avansată a poluanților farmaceutici să se realizeze în intervalul de pH de la 2 până 4. La valori de pH mai mici ca 2 scade stabilitatea oxidantului ( $H_2O_2$ ) datorită formării ionilor de oxoniu ( $H_3O_2^+$ ), iar aceasta duce la reducerea reactivității sale cu ioni  $Fe^{2+}$ . La fel, scade cantitatea ionilor ferici ceea ce duce la formarea cationului  $H^+$  astfel are loc procesul de inhibiție a radicalilor OH. La valori a pH-ului mai mare de 4, inhibă atât regenerarea speciei active de ioni feroși ( $Fe^{2+}$ ), cât și formarea unor cantități mai mari de radicali OH [4].

Prin urmare, s-a studiat procesul de fotodegradare a CLX la valori de pH de 2,0, 2,5, 4,0, 7,5 și 11,0, iar conform rezultatelor prezentate în figura 1, performanța de degradare depinde esențial de mediul de reacție și de timpul de contact (Fig. 1 a). Prin urmare, în primele 60 sec de reacție, CLX se degradează 50%, iar timp de 30 min înregistrează o scădere cu încă 20% și se obține o performanță de 88% la valori de pH acide (pH=2-2,5). Performanța de degradare scade (83%) pe măsură ce se mărește valorile pH.

Diminuarea concentrației antibioticului depinde, pe de-o parte, de reacția de hidroliză și dimerizare care se realizează prin atac nucleofil al lanțului lateral amino la carbonilul b-lactamic și se formează produși intermediari, iar pe de altă parte depinde de cantitatea de radicali OH.

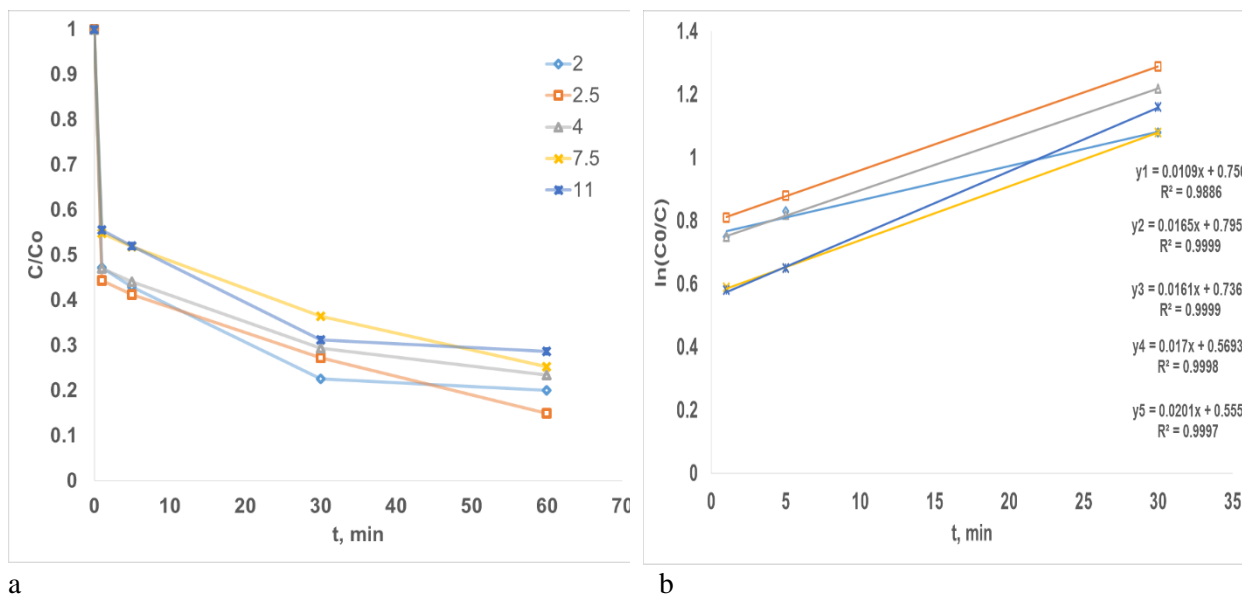


Fig. 1. Cinetica de fotodegradare a cefalexinei la diferite valori de pH;  
 $[CLX]_0=51,0$  mg/L,  $[Fe^{2+}]_0=0,56$  mg/L,  $[H_2O_2]_0=3,4$  mg/L, UVC=254 nm  
 $y_1$  corespunde pH-ului 2,  $y_2$  corespunde pH-ului 2,5,  $y_3$  corespunde pH-ului 4,  
 $y_4$  corespunde pH-ului 7,5 și  $y_5$  corespunde pH-ului 11

Conform figurii 1 a, se observă că degradarea se realizează eficient și continuă la un pH de 2,5. Acesta performanță este confirmată și de constantele de viteză: la pH-2,5 se atestă o constantă de viteză ( $k_2$ ) mare 0,0165  $\text{min}^{-1}$  comparativ cu constantele  $k_1$  și  $k_3$  care sunt mai mici: 0,0109 și, respectiv 0,0161  $\text{min}^{-1}$ . Această scădere a constantelor de viteză se datorează, în principal, structurii moleculare a cefalexinei, care are tendința de a absorbi ionul pozitiv și, atunci când pH-ul este puternic acid, se mărește concentrația de ioni încărcăți pozitiv, ceea ce duce la modificarea structurii CLX deoarece cea mai mare parte a structurii CLX este formată din grupări carboxil. Din acest motiv, moleculele CLX sunt mai disponibile în mediului cu sarcini pozitive ceea ce ducea la degradarea antibioticului până la 88% și mineralizarea lui până la 80%. Aceste performanțe se datorează faptului că CLX are două situsuri de legare a protonilor cu o constantă de aciditate scăzută și o grupare  $\beta$ -lactamică a acidului carboxilic ( $pK_a=2,69-3,63$ ) [20].

În mediul de reacție puternic acid scade protonația atomului de azot, însă forțele repulsive reduc degradarea dintre sarcina negativă a soluției și perechile de electroni liberi de amină, amidă și carboxilat [7] ceea ce duce scăderea ratei de degradare de la 88 până la 74 și, respectiv 71% la valori de pH de 2,5, 7,5 și respectiv 11. Aceasta scădere este atribuită transformării speciilor de fier hidratat în specii ferice coloidale care descompun catalitic peroxidul de hidrogen în oxigen și  $H_2O$ , fără a forma radicali hidroxil.

În rezultatul studiului de oxidare a CLX în intervalul de pH 2-11, s-a constatat că cele mai mari performanțe de degradare și de oxidare/mineralizare se obțin la pH-2,5.

#### *Influența concentrației ionilor de Fe(II) și a $H_2O_2$ la iradiere cu raze UVC*

Peroxidul de hidrogen și de ioni de fier (II) sunt variabile foarte importante pentru performanța sistemului ce conține CLX, deoarece acești factori afectează, în mod direct, viteza de reacție [2].

Procesul foto-Fenton depinde esențial de concentrația peroxidului de hidrogen. Astfel, în figura 2 sunt arătate efectele concentrației de oxidant asupra procesului de degradare a antibioticului în intervalul de concentrații de 0-34,0 mg/L. este cunoscut că la iradierea regentului Fenton cu raze UVC (sursă suplimentară de radicali OH) are loc producerea radicalilor OH [7] care se realizează foarte rapid pentru oxidarea catalitică ( $k= 53-76 \text{ M/s}^{-1}$ ) însă regenerarea ionilor Fe(II) este semnificativă mai lentă ( $k=10^{-6}-10^{-2} \text{ M/s}^{-1}$ ). Din acest considerent, producția de radicali OH este redusă după etapa inițială. Mai mult ca atât, radicalul perhidroxil generat ( $HOO\cdot$ , are un potențial de 1,46 V) este un oxidant mai slab decât radicalul OH (are potențial de 2,8 V). În consecință, degradarea CLX este practic oprită în primele 10 min. Între timp, în procesul foto-Fenton, razele UV accelerează regenerarea ionilor Fe(II) și crește cantitatea de radicali OH necesari procesului de degradare a cefalexinei astfel, obținându-se performanțe de înlăturare ridicate [14]. În consecință, pentru optimizarea concentrației de peroxid de hidrogen, s-a păstrat constantă concentrația ionilor  $Fe^{2+}$ -0,56 mg/L și concentrația substratului-50 mg/L și a fost variată concentrația  $H_2O_2$

în intervalul 0-34 mg/L la pH- 2,5 și 120 min timp de contact. Degradarea cefalexinei și cinetica procesului sunt prezentate în Fig. 2.

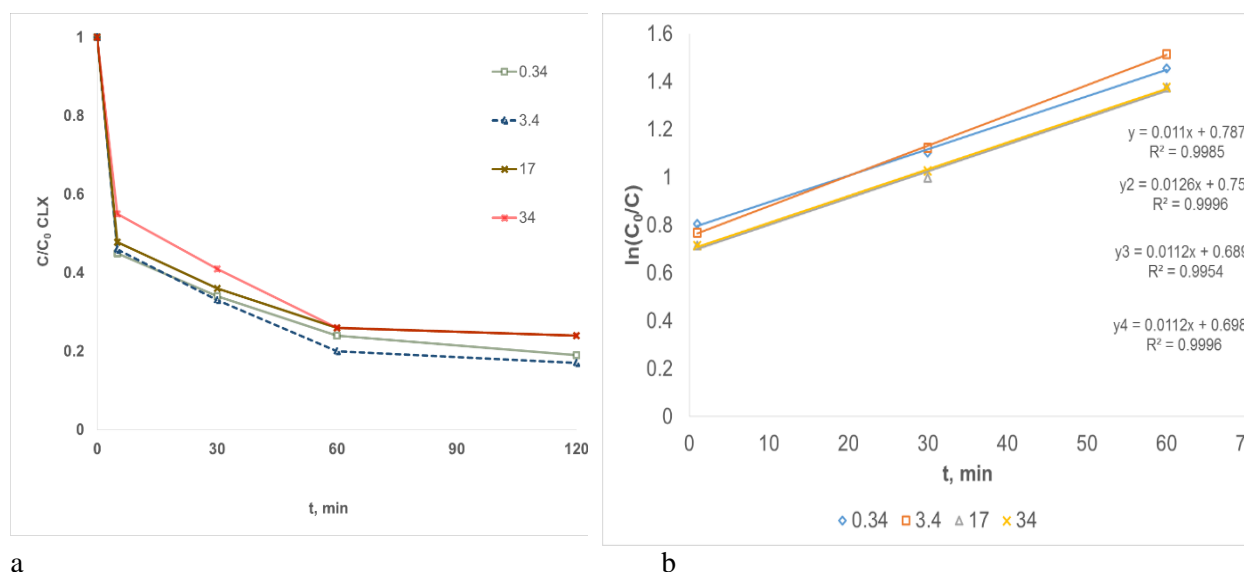


Fig. 2. Cinetica de fotodegradare a cefalexinei la variația concentrației inițiale de  $H_2O_2$  (mg/L);  $[CLX]_0=51,0$  mg/L,  $[Fe^{2+}]_0=0,56$  mg/L, pH=2,5, UV=254 nm  
 $y_1$  corespunde 0,34 mg/L  $H_2O_2$ ,  $y_2$  corespunde 3,4 mg/L  $H_2O_2$ ,  
 $y_3$  corespunde 17,0 mg/L  $H_2O_2$  și  $y_4$  corespunde 34,0 mg/L  $H_2O_2$

Conform curbelor cinetice din Fig. 2 a, performanța procesului de fotooxidare a antibioticului depinde de concentrația  $H_2O_2$ . Acesta este confirmată de constantele de viteză a procesului de degradare (Fig. 2 b).

Astfel, eficiența eliminării cefalexinei pentru cele patru concentrații de oxidant (0,34, 3,4, 17,0 și 34 mg/L peroxid de hidrogen) a fost de 76,2, 78,0, 74,3 și respectiv 74,38%. Rezultatele au arătat că o creștere a concentrației de peroxid de hidrogen micșorează valorile CCO după cum urmează: 79, 82, 74, 74% timp de 60 min. În baza rezultatelor din prezentul studiu, concentrația optima pentru a oxida 50 mg/L de CLX este de 3,4 mg/L. Adăugarea unei concentrații suplimentare de  $H_2O_2$  (mai mult de 3,4 mg/L) inhibă acțiunea radicalilor hidroxil și formează  $HO_2^\bullet$ , care are un potențial de oxidare mai mic comparativ cu  $OH^\bullet$  [7]. Prin urmare, se poate concluziona că concentrațiile mari de  $H_2O_2$  acționează ca un inhibitor pentru formarea  $OH^\bullet$  și, ca rezultat, reduc eficiența procesului.

Aceste rezultate sunt în concordanță cu alte publicații privind degradarea cloramfenicolului, amoxicilinei, ampicilina și coloxazina prin utilizarea reagentului foto-Fenton [9].

În vederea optimizării concentrației inițiale a catalizatorului ( $Fe^{2+}$ ), s-a păstrat constantă concentrația peroxidului de hidrogen (3,4 mg/L) și s-a variat concentrația ionilor de Fe(II) de la 0,56 până la 28 mg/L, ținându-se cont că concentrația limită admisibilă (CLA) este de 12 mg/L.

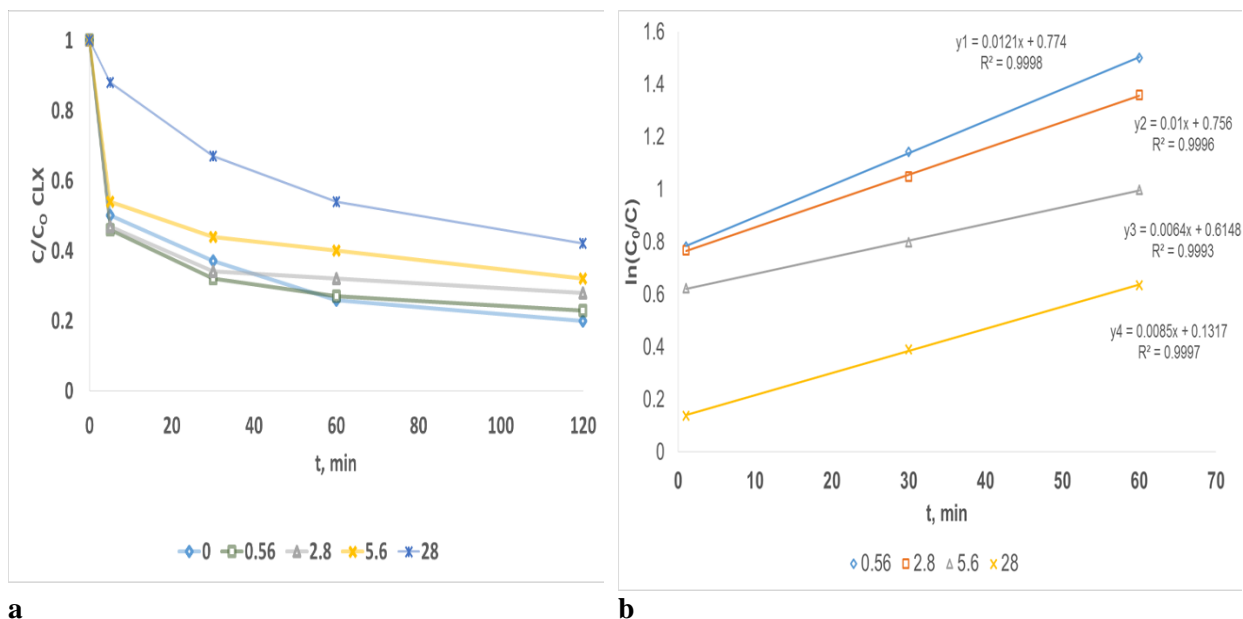


Fig. 3. Cinetica de fotodegradare a cefalexinei la variația concentrației inițiale a catalizatorului (mg/L);  $[CLX]_0=51,0$  mg/L,  $[H_2O_2]_0=3,4$  mg/L, pH=2,5, UVA=254 nm  
 $y_1$  corespunde 0,56 mg/L ioni de Fe(II),  $y_2$  corespunde 2,8 mg/L ioni de Fe(II),  
 $y_3$  corespunde 5,6 mg/L ioni de Fe(II) și  $y_4$  corespunde 28 mg/L ioni de Fe(II)

Conform figurii 3 a, în baza rezultatelor obținute în acest studiu, se poate observa că procesul de oxidare are loc rapid și este în continuă scădere chiar și după 2 ore de reacție, în lipsa ionilor  $Fe^{2+}$ . În prezența ionilor  $Fe^{2+}$ , performanța de degradare scade de la 73% pentru concentrația de 0,56 mg/L până la 46% pentru 28 mg/L ioni de Fe(II) după 60 min de contact. Scăderea performanței de îndepărtare este confirmată și de constantele de viteză (Fig. 3 b). Astfel, conform figurii 3 b șirul degradării este  $k_1 > k_2 > k_4 > k_3$ , iar valorile constantelor sunt: 0,0121, 0,01, 0,0064 și 0,0085  $min^{-1}$ . În consecință, rata de degradare a CLX a crescut odată cu creșterea concentrației ionilor de  $Fe^{2+}$  până la un anumit nivel specific (0-0,56 mg/L) și, ulterior a scăzut în intervalul de concentrații de la 2,8 până la 28 mg/L.

Ca rezultat al fotooxidării antibioticului CLX s-a determinat că procesul de degradare a cefalexinei decurge paralel cu formarea radicalilor OH: odată cu mărirea concentrației de ioni feroși în sistemele analizate se reduce concentrația radicalilor OH, care sunt direct responsabili de eficiența procesului de degradare a antibioticului [1,2].

În aceleași condiții operaționale, rata de mineralizare atinge 78% în lipsa ionilor feroși. Odată cu adăugarea catalizatorului, rata de mineralizare ajunge la 86% atunci când concentrația catalizatorului este de 28 mg/L. Această creștere a ratei de mineralizare confirmă faptul că în timpul procesului de fotooxidare a cefalexinei produsul inițial (CLX) se oxidează/mineralizează, iar ca rezultat se formează produși intermediari [2,9].

Ca urmare a studiului de oxidare cu reagentul foto-Fenton a sistemelor model cu conținut de cefalexină, s-a constatat că 50 mg/L de antibiotic la interacțiune cu 0,56 mg/L ioni feroși și 3,4 mg/L peroxid de hidrogen, se înlătură în proporție de 80%. Pentru a mări rata de înlăturare, compușii remanenți rezultați după procesul de oxidare au fost adsorbiți pe cărbune activ. În consecință, performanța atinge 90% prin combinarea metodelor de oxidare fotocatalitică cu adsorbția pe cărbune activ.

### Concluzie

Procesul de oxidare a cefalexinei cu reagentul foto-Fenton depinde esențial de mediul reacție, concentrația oxidantului și a catalizatorului. Astfel, la se atestă o eficiență ridicată la valoarea pH-ului-2,5. La pH bazic, are loc transformarea speciilor de fier în coloizi, ceea ce duce la descompunerea peroxidului de hidrogen în apă și oxigen.

A fost stabilită concentrația optimă de reactanți: astfel, pentru a oxida 50 mg/L de cefalexină este necesar 3,4 mg/L de peroxid de hidrogen și 5,6 mg/L de ioni Fe(II) la iradiere cu raze UVA (254 nm) Iradierea cu raze UV contribuie la producerea suplimentară de radicali OH. În aceste condiții, performanța de degradare este, în medie, de 80% și scade pe măsură ce concentrația peroxid de hidrogen crește, acționând ca un inhibitor pentru formarea radicalilor OH și, prin urmare, reduc eficiența de înlăturare Ionii

de Fe(II) acționează ca catalizatori în condiții acide. Pe de altă parte, când cantitatea de Fe<sup>2+</sup> din soluția apoasă este mare, ionii ferosi are rol de reactant, nu de catalizator, în procesul foto-Fenton astfel interacționează cu radicalii OH, fapt ce duce la eliminarea lor din reacție.

#### Bibliografie:

1. Cordeiro G.S., Ziem R., Schweizer, Y.A., Costa B. Degradation of micropollutant cephalixin by ultraviolet (UV) and assessment of residual antimicrobial activity of transformation products. *Water Sci Technol* 2021; wst2021170. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.170>
2. Cuerda-Correa, Alexandre-Franco, Fernández-González. Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview. *Water*, 2019, 12(1), 102. <https://doi:10.3390/w12010102>
3. Sodhi, K.K., Kumar, M., Balan, B. et al. Perspectives on the antibiotic contamination, resistance, metabolomics, and systemic remediation. *SN Appl. Sci.* 3, 269 (2021). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-04003-3>
4. Pulicharla R., Brar, S. K., Drogui P., Verma, M., Surampalli, R. Y. Removal Processes of Antibiotics in Waters and Wastewaters: Crucial Link to Physical-Chemical Properties and Degradation. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 2015, 19(4), 04015008. [https://doi:10.1061/\(asce\)hz.2153-5515.0000285](https://doi:10.1061/(asce)hz.2153-5515.0000285)
5. Clarizia L., Russo D., Di Somma I., Marotta R., Andreozzi R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 209, pp. 358–371. [doi:10.1016/j.apcatb.2017.03.011](https://doi:10.1016/j.apcatb.2017.03.011)
6. Wang J., Wang S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. *Journal of Environmental Management*, 2016, 182, pp. 620–640. [doi:10.1016/j.jenvman.2016.07.049](https://doi:10.1016/j.jenvman.2016.07.049)
7. Almasi A., Esmailipoor R., Hoseini H., Abtin V., Mohammadi M. Photocatalytic degradation of cephalixin by UV activated persulfate and Fenton in synthetic wastewater: optimization, kinetic study, reaction pathway and intermediate products. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2020, 18(15). [doi:10.1007/s40201-020-00553-1](https://doi:10.1007/s40201-020-00553-1)
8. Seid-Mohammadi A., Bahrami M., Omari S. et al. Removal of cephalixin from aqueous solutions using magnesium oxide/granular activated carbon hybrid photocatalytic process. *Avicenna Journal of Environmental Health Engineering*, 2019, 6, pp. 24–32. <https://doi.org/10.34172/ajehe.2019.04>
9. Ding Y, Jiang W, Liang B, Han J, Cheng H, Haider MR, Wang H, Liu W, Liu S, Wang A. UV photolysis as an efficient pretreatment method for antibiotics decomposition and their antibacterial activity elimination. *J Hazard Mater*, 2020; 392:122321. [doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122321](https://doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122321).
10. Lofrano G., Pedrazzani R., Libralato G., Carotenuto M. Advanced oxidation processes for antibiotics removal: a review, *Curr. Org. Chem.*, 2017, 21, pp. 1054–1067.
11. Moreira F.C., Boaventura R.A.R., Brillas E., Vilar V.J.P. Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters, *Appl. Catal.*, 2017, 202, pp. 217–261.
12. Antonin V. S., Aquino J. M., Silva B. F., Silva A. J., Rocha-Filho R. C. Comparative study on the degradation of cephalixin by four electrochemical advanced oxidation processes: Evolution of oxidation intermediates and antimicrobial activity. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372, pp. 1104–1112. [doi:10.1016/j.cej.2019.04.185](https://doi:10.1016/j.cej.2019.04.185)
13. Bergendi L., Benes L., Duracková Z., Ferencik M. Chemistry, physiology and pathology of free radicals, *Life Sci.*, 1999, 65, pp. 1865–1874.
14. Serna-Galvis EA, Cáceres-Peña AC, Torres-Palma RA. Elimination of representative fluoroquinolones, penicillins, and cephalosporins by solar photo-Fenton: degradation routes, primary transformations, degradation improvement by citric acid addition, and antimicrobial activity evolution. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2020, (33), pp. 41381–41393. [doi: 10.1007/s11356-020-10069-8](https://doi:10.1007/s11356-020-10069-8)
15. Zhu, Yanping, Zhu, Runliang, Xi, Yunfei, et al. Strategies for enhancing the heterogeneous fenton catalytic reactivity: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 255, Article number: 117739 1–16.
16. Ribeiro A. R., Schmidt, T. C. Determination of acid dissociation constants (pKa) of cephalosporin antibiotics: Computational and experimental approaches. *Chemosphere*, 2017, 169, pp. 524–533. [doi:10.1016/j.chemosphere.2016.11.097](https://doi:10.1016/j.chemosphere.2016.11.097)
17. SURPATEANU M., ZAHARIA C. Determinarea substanțelor oxidabile din apă. *Chimia Mediului*:



- teste de control în laborator și probleme (I), 2013-2014, pp. 45-46.
18. Bansal P., Verma A., Mehta C., Singla J., Toor A. P. Assessment of integrated binary process by coupling photocatalysis and photo-Fenton for the removal of cephalexin from aqueous solution. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(10), pp. 7326–7343. doi:10.1007/s10853-018-2094-x
  19. Hirte K, Seiwert B, Schüürmann G, Reemtsma T. New hydrolysis products of the beta-lactam antibiotic amoxicillin, their pH-dependent formation and search in municipal wastewater. *Water Res.* 2016, 88, pp. 880-888. doi: 10.1016/j.watres.2015.11.028
  20. Ajoudanian N, Nezamzadeh-Ejhi A. Enhanced photocatalytic activity of nickel oxide supported on clinoptilolite nanoparticles for the photodegradation of aqueous cephalexin. *Mater SciSemicond Process.* 2015, 36, pp. 62–69.
  21. Chatzitakis A, Berberidou C, Paspaltsis I, Kyriakou G, Sklaviadis T, Poullos I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol. *Water Res.*, 2008, 42(1–2), pp. 386–94.