

OXIDAREA ETEROGENĂ CU TiO_2 A AMESTECULUI DE ANTIBIOTICE ȘI ANTIINFLAMATOARE DIN SOLUȚIE APOASĂ

HETEROGENEOUS TiO_2 OXIDATION OF MIXTURE OF ANTIBIOTICS AND ANTI-INFLAMMATORY IN AQUEOUS SOLUTION

Maria GONȚA, ORCID: 0000-0003-3476-0967
Larisa MOCANU, ORCID: 0000-0003-3306-5292
Vera MATVEEVICI, ORCID : 0000-0002-4669-0081
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 544.526.5:543.645.7

e-mail: mvgonta@yahoo.com
e-mail: lmdordea@gmail.com
e-mail: vmatveevici@yahoo.com

În ultimii ani, problema poluării surselor de apă cu preparate farmaceutice din diferite grupe și metaboliții acestora a devenit actuală în întreaga lume. În prezent, soluția la problema îndepărtării complete a reziduurilor de substanțe farmaceutice și a altor substanțe din apele naturale este asociată cu utilizarea proceselor oxidative avansate (AOPs).

În lucrarea dată au fost studiate modele cinetice de oxidare/mineralizare heterogenă a unui amestec de medicamente (amoxicilină (AMX), cefalexină (CFL), diclofenac de sodiu (DCF)) la iradierea cu raze UV în prezența dioxidului de titan. Procesul de oxidare a fost studiat prin metode spectrofotometrice după variația concentrației substanțelor medicamentoase (SM) individuali, cât și după concentrația totală a substanțelor organice prin determinarea valorilor CCO_C . În procesul de fotooxidare/mineralizare heterogenă a SM au fost determinate concentrațiile optime de TiO_2 , în prezența și absența peroxidului de hidrogen, stabilindu-se astfel, raporturile optime dintre oxidant și catalizatorilor.

Cuvinte-cheie: amoxicilină, cefalexină, diclofenac, dioxid de titan, proces heterogen de fotocataliză, procese avansate de oxidare (AOPs), tratarea apelor reziduale farmaceutice.

In recent years, the problem of pollution of water sources with pharmaceutical preparations from different groups and their metabolites has become topical around the world. Currently, the solution to the problem of complete removal of residual pharmaceutical substances and other substances is associated with the use of advanced oxidative processes (AOPs).

In this work, kinetic models of heterogeneous oxidation/mineralization of a mixture of drugs (amoxicillin (AMX), cephalexin (CEX), sodium diclofenac (DCF)) were studied upon UV irradiation in the presence of titanium dioxide. The oxidation process was studied by spectrophotometric methods after the variation of the concentration of individual medical substances (MS), as well as after the total concentration of organic substances by determining COD values. In the photooxidation/heterogeneous mineralization process of SM, the optimal

concentrations of TiO_2 were determined, in the presence and absence of hydrogen peroxide, thus establishing the optimal ratios between the oxidant and the catalysts.

Keywords: *advanced oxidation processes (AOPs), amoxicillin, cephalexin, diclofenac, heterogeneous photocatalysis process, pharmaceutical waste water treatment, titanium dioxide.*

INTRODUCERE

De mult timp cercetătorii științifici și-au concentrat eforturile pe studiul poluării mediului ambiant cu substanțe chimice, care sunt reglementate în diferite legislații. Acestea includ în mare parte hidrocarburile aromatice policiclice, policlorurate, bifenili sau dioxine. În ultimele decenii, progresele în metodele analitice au permis detectarea unor valori foarte scăzute de concentrații (de ordinul ng/L) a diversilor compuși din ape. Astfel prin utilizarea unor metode de analiză mai sensibile a fost posibilă detectarea prezenței altor potențiali contaminanți periculoși denumiți la nivel global „*poluanți emergenti*” (PE). Acești poluanți sunt necunoscuți sau nerecunoscuți, nereglementați de legislație și ale căror efecte asupra sănătății și mediului nu sunt încă suficient de studiate [1]. Aici pot fi incluse produsele farmaceutice și de îngrijire personală, antiseptice, agenți tensioactivi, produse pentru dezinfecție, coloranți, conservanți etc. Aceste grupe de poluanți sunt cunoscute, dar apare îngrijorarea cu privire la posibilele sale consecințe, deoarece impactul lor asupra diferitelor medii naturale și sănătății populației este necunoscut. Riscul asociat cu prezența acestor poluanți în mediu nu se datorează doar toxicității lor acute, ci și genotoxicității, capacității lor de a dezvoltă rezistență la agenți patogeni și riscul de modificări endocrine datorită expunerii continue a organismelor acvatice la acești contaminanți [1]. Datorită utilizării pe scară largă și folosirii greșite în scopuri umane, veterinare și agricole, antibioticele au fost deversate continuu în mediul acvatic. Acești compuși tind să aibă o structură foarte complexă, care îi face destul de stabil și, în consecință, slab biodegradabil [2-3]. Prin urmare, eliminarea medicamentelor (antibioticelor, antiinflamatoarelor) din mediul apos constituie una dintre cele mai semnificative provocări în domeniul epurării apelor reziduale. Dintre antibiotice, aproximativ 50~70% sunt din clasa cefalosporinelor. Aceste produse concepute pentru a fi biologic active pot la fel afecta semnificativ peștii și plantele acvatice, chiar și la concentrații foarte mici. Degradarea mediului acvatic cauzată de acești poluanți (medicamente: antibiotice, antiinflamatoare) trebuie prevenită [4]. Tratamentul convențional cu nămolul activ, utilizat pe scară largă în stațiile de epurare a apelor uzate urbane, nu este foarte eficient pentru tratamentul apelor uzate de poluanți persistenti sau celor emergenti [5], deoarece acești compuși prezintă o stabilitate chimică ridicată care împiedică degradarea lor completă. Prin urmare, este necesar să se utilizeze alte tehnologii pentru eliminarea acestor PE din apele reziduale.

O importanță mare în zilele noastre pentru reducerea poluanților din efluenți este aplicarea tehnologiilor durabile din punct de vedere ecologic în procesele industriale. În cadrul acestor tehnologii, procesele avansate de oxidare (AOPs) au un potențial mare de aplicare, determinat în principal din reactivitatea ridicată și selectivitatea scăzută a

radicalilor hidroxil. AOPs-urile includ toate procesele catalitice și necatalitice, care se datorează capacității mari de oxidare a radicalului hidroxil (OH) și diferă unul de celălalt prin modul în care se generează acest radical. Aceste procese se bazează în principal pe generarea „*in situ*” a radicalului hidroxil, care reacționează rapid cu majoritatea compușilor organici, cu excepția alcanilor clorurati.

MATERIALE ȘI METODE

Reactivi. Toți reactivii utilizați în lucrarea de față au fost chimic puri. Amoxicilina sub formă de pulbere, a fost furnizată de către SA „Acros”. A fost preparată o soluție stoc apoasă de 2000 mg/L de AMX și prin metoda diluției au fost preparate soluții pentru curba de calibrare cu concentrațiile cuprinse între 5 și 500 mg/L. Dioxidul de titan sub formă de nanoparticule a fost procurat de la Sigma-Aldrich, Germania) și a fost utilizat în calitate de catalizator în procesele de oxidare catalitică eterogenă. În calitate de oxidant, pentru a spori reacția de fotooxidare și mineralizare a medicamentelor, a fost utilizat peroxidul de hidrogen de 30% (Sigma-Aldrich, Germania).

Metodologia cercetării și echipamentul. Pentru a determina concentrația reziduală și gradul de oxidare a unui amestec de poluanți emergenți, supuși oxidării într-un sistem eterogen cu TiO₂ folosit în calitate de catalizator, a fost utilizată metoda spectrofotometrică. Amestecul de medicamente a fost alcătuit din antibiotice și antiinflamatoare: amoxicilina (AMX), cefalexina (CFL) și diclofenacul de sodiu (DCF). Pentru a construi curbele de calibrare, s-au preparat 5 soluții cu concentrații de 5, 10, 20, 30, 50 mg/L pentru fiecare medicament, în timp ce pH-ul mediului nu a fost modificat. Pentru determinarea concentrației PE în sistemele model a fost analizată densitatea optică la lungimile de undă corespunzătoare: AMX $\lambda_{\max} = 228$ nm, CLX $\lambda_{\max} = 260$ nm, DCF $\lambda_{\max} = 276$ nm. Densitatea optică pentru inelele aromatice dintr-un amestec de medicamente a fost determinată la $\lambda_{\max} = 280$ nm. Folosind ecuațiile dreptelor din curbele de calibrare și valorile densității optice obținute, s-a calculat concentrația reziduală a medicamentelor și inelelor aromatice în sistemele model la momentul dat (C_t). Apoi, în conformitate cu relația (1), se calculează gradul de oxidare pentru fiecare medicament în parte [6]:

$$P(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

unde C_0 este concentrația inițială de medicamente/inele aromatice (mg/L), iar C_t este concentrația în timpul t (mg/L). Legea Lambert-Beer se respectă în intervalul de concentrație de la 5 până la 400 mg/L.

Concentrația reziduală sumară a compușilor organici s-a determinat, la fel, prin metodă spectrofotometrică după determinarea valorii consumului chimic de oxigen (CCO_{Cr}) cu spectrofotometrul UV-Vis T 80+. Pentru a construi curba de calibrare pentru CCO_{Cr} , s-au folosit soluții de dicromat de potasiu, iar densitatea optică a soluțiilor a fost determinată cu fotocalorimetru Metertech SP-830 la o lungimea de undă de 600 nm, iar în baza valorilor obținute s-a construit graficul de calibrare al dependenței $A = f(CCO_{Cr})$.

În studiul experimental s-a determinat CCO_{Cr} la diferite intervale de timp, iar în baza valorilor CCO_{Cr} obținute se calculează gradul de oxidare/mineralizare conform relației 2 [6].

$$Oxid/min (\%) = \frac{(CCO_0 - CCO_t)}{CCO_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

unde CCO_0 este valoarea CCO la momentul inițial și CCO_t la momentul t (min.).

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 cu radiație UV, dotată cu lampă de tip Vilbert Lourmant VL 215 LC (50/60 Hz, cu puterea fiecărui tub de 15 W), care a fost poziționată orizontal deasupra reactorului [7]. Cercetările experimentale s-au realizat la temperatura camerei (20-22 °C). Sistemele model au avut un volum de 0,25 L și au inclus proba alicotă de medicamente (10 mg/l fiecare), apă distilată și apoi a fost ajustată valoarea pH-ului cu ajutorul pH-metrului de tip Consort C3030. Soluțiile au fost transferate în reactorul de tip deschis în camera UV și s-au adăugat nanoparticulele de oxid de titan cu concentrația corespunzătoare, cântărite în prealabil la balanța analitică Kern 200. Agitarea soluției s-a realizat cu o viteză de 500 rpm cu ajutorul agitatorului magnetic de tip WissStir MSH-20D. Se fixează timpul de reacție și la anumite intervale de timp (1, 10, 30, 45, 60 min) se determină concentrația remanentă a medicamentelor și valoarea consumului chimic de oxigen [7].

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Fotocataliza heterogenă la oxidarea amestecului de medicamente cu dioxid de titan

1. Studiul influenței concentrației TiO_2 asupra procesului de oxidare foto-catalitică a unui amestec de medicamente

A fost studiată pe sisteme model influența concentrației de dioxid de titan în prezența și absența peroxidului de hidrogen, la lungimea de undă de 254 nm și 365 nm în procesul oxidării unui amestec de medicamente. Parametrii pentru sistemele studiate au fost următorii: $[AMX] = [CLX]: [DCF] = 10$ mg/l, pH = 4,5 (nemodificat), $\lambda = 254$ și 365 nm, $[TiO_2] = 0,1, 0,05, 0,025$ g/L, $[H_2O_2] = 1$ mM. Cercetările experimentale de oxidare catalitică eterogenă au fost realizate în aceleași condiții pentru diferite medicamente și a fost determinată variația concentrației lor în timp. În baza acestor rezultate a fost calculat gradul de oxidare al medicamentelor și inelelor aromatice într-un sistem fotocatalitic heterogen cu $[H_2O_2] = 1$ mM și $[TiO_2] = 0,05$ g/L (Fig. 1). Din Figura 1 se observă că cel mai înalt grad de oxidare este obținut pentru inelele aromatice, iar apoi pentru DCF. Gradul înalt de oxidare al inelelor aromatice din Figura 1 indică un nivel ridicat de conversie a intermediarilor de reacție în produși finali (H_2O, CO_2).

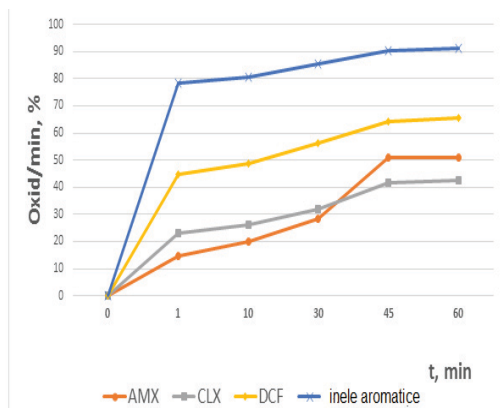


Figura 1. Variația în timp a gradului de oxidare a medicamentelor/ inelelor aromatice într-un sistem fotocatalitic heterogen cu TiO_2 ; [AMX : CLX : DCF] = 30 mg/L, $\lambda = 365$ nm, pH = 4,5, $[TiO_2] = 0,05$ g/L, $[H_2O_2] = 1$ mM

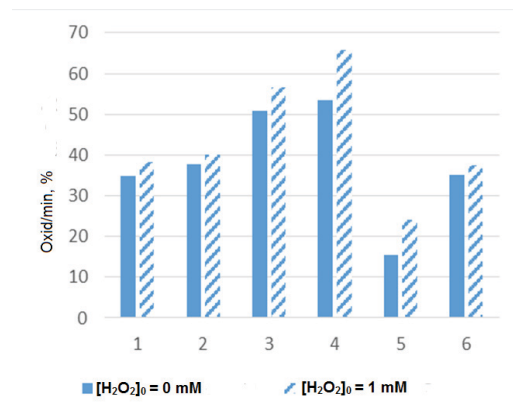


Figura 2. Oxidarea/mineralizarea sistemului mixt [AMX : CLX : DCF] = 30 mg/L în funcție de concentrația catalizatorului în lipsa și prezența oxidantului;
 1 - $[TiO_2] = 0,025$ g/L, $\lambda = 254$ nm;
 2 - $[TiO_2] = 0,025$ g/L, $\lambda = 365$ nm;
 3 - $[TiO_2] = 0,05$ g/L, $\lambda = 254$ nm;
 4 - $[TiO_2] = 0,05$ g/L, $\lambda = 365$ nm;
 5 - $[TiO_2] = 0,1$ g/L, $\lambda = 254$ nm;
 6 - $[TiO_2] = 0,1$ g/L, $\lambda = 365$ nm.

Prima etapă a procesului de fotocataliză este absorbția radiației UV de către catalizator cu formarea perechilor de electroni și golurilor (h^+/e^-) (Ec. 3). Cum a fost menționat procesul de oxidare al medicamentelor se realizează într-un reactor de tip deschis, ce se desfășoară în condiții aerobe, iar oxigenul poate să fie adsorbit pe suprafața catalizatorului. Prin urmare, electronii electrogenerați (Ec. 3), datorită puterii înalte de reducere, reduc oxigenul adsorbit pe suprafața TiO_2 , dând astfel naștere generării ionului radical superoxid ($O_2^{\cdot-}$) (Ec. 4). Invers, găurile pot să interacționeze cu apa și anionii OH^- , determinând oxidarea apei și/sau a speciilor adsorbite de HO^- în radicali OH (Ec. 5 și 6), care vor oxida ulterior compușii organici studiați [1].



În Figura 2, sunt prezentate rezultatele procesului de oxidare fotocatalitică eterogenă a DCF în prezența și în absența peroxidului de oxigen. Cum a fost menționat mai sus procesul de oxidare are loc și în absența H_2O_2 , deoarece are loc activarea oxigenului și formarea radicalilor hidroxil (Ec. 3-6), dar în concentrații mai mici. Se observă că cu creșterea $[TiO_2]$ în intervalul (0,025-0,1) g/L gradul de oxidare crește până la $[TiO_2] =$

0,5 g/L, iar la o concentrație de $\text{TiO}_2 = 0,1 \text{ g/L}$ se poate observa o scădere a gradului de oxidare. Acest lucru se datorează concentrației mari de dioxid de titan (0,1 g/L), care a dus la creșterea turbidității în soluție și interferenței asupra pătrunderii radiațiilor UV în sistem. La fel, s-a studiat oxidarea DCF în funcție de lungimea de undă, la iradierea cu raze de diferite lungimi de undă (254 și 365 nm) și s-a constatat că la 365 nm gradul de oxidare este mai înalt (Fig. 2). Acest lucru se datorează faptului că TiO_2 absoarbe radiația în intervalul de lungimi de undă 300–400 nm [8]. Concluzia dată a fost obținută la fel și la determinarea gradului de oxidare/mineralizare, al amestecului de medicamente, care a fost calculat din concentrația reziduală a substanțelor organice (CCO_{Cr}). Datele prezentate în Tabelul 1 indică un grad de oxidare mai înalt la $\lambda = 365 \text{ nm}$ (86,6%) comparativ cu procesul de oxidare la $\lambda = 254 \text{ nm}$ (79,4 %) la 60 min.

Tabelul 1

Gradul de oxidare/mineralizare al unui amestec de medicamente determinat după CCO_{Cr} într-un sistem heterogen cu $[\text{TiO}_2] = 0,1 \text{ g/L}$ la radiația UV în prezența și absența H_2O_2 ; [AMX : CLX : DCF] = 30 mg/L

t, min	$\lambda = 254 \text{ nm}$				$\lambda = 365 \text{ nm}$			
	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0 \text{ mM}$		$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$		$[\text{H}_2\text{O}_2] = 0 \text{ mM}$		$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$	
	CCO, mgO/L	Oxid/min, %	CCO, mgO/L	Oxid/min, %	CCO, mgO/L	Oxid/min, %	CCO, mgO/L	Oxid/min, %
0	70	0	70	0	70	0	70	0
1	18,1	74,1	18,8	73,1	12,5	82,1	11,3	83,9
10	17,5	75,0	16,9	75,9	12,5	82,1	10,6	84,9
30	17,5	75,0	15,6	77,7	11,9	83,0	10,6	84,9
45	16,9	75,9	15,0	78,6	11,9	83,0	10,0	85,7
60	16,9	75,9	14,4	79,4	11,3	83,9	9,4	86,6

După cum se poate observa din Figura 3 și Tabelul 1, procesul de oxidare al unui amestec de medicamente decurge mai eficient la iradierea sistemelor model cu raze UV cu o lungime de undă de 365 nm. Cum a fost menționat acest lucru se datorează faptului că TiO_2 absoarbe radiația în intervalul de lungimi de undă 300–400 nm [8]. De asemenea, trebuie remarcat faptul că eficiența procesului (Fig. 3) este influențată și de prezența H_2O_2 în sistem, deoarece utilizarea acestuia duce la producerea suplimentară a radicalilor OH (Ec. 9) [3]. O creștere suplimentară a concentrației de TiO_2 peste 0,05 g/L nu a condus la o îmbunătățire semnificativă a proceselor de degradare și oxidare a amestecului de medicamente. Acest lucru se poate datora penetrării reduse, împrăștierii crescute a luminii, aglomerării și sedimentării TiO_2 la concentrații mai mari. Astfel, optimizarea concentrației de TiO_2 poate facilita reducerea cantității de catalizator, precum și a costului. Concentrația radicalilor rezultați depinde direct de concentrația catalizatorului, dar până la o concentrație optimă. Excesul de catalizator reduce eficiența oxidării, deoarece unii radicali OH reacționează pentru a forma peroxid de hidrogen. Astfel,

concentrația optimă de dioxid de titan a fost de 0,05 g/L. Principalele avantaje ale AOPs sunt că ele pot fi realizate la presiune și temperatură normală, posibilitatea de a folosi lumina solară pentru iradierea catalizatorului, costul scăzut și reutilizarea catalizatorului. Cu toate acestea, există și dezavantaje semnificative, cum ar fi dificultățile de atingere a radiațiilor uniforme pe întreaga suprafață a catalizatorului la scară mai mare sau necesitatea unui tratament ulterior de separare pentru recuperarea catalizatorului din suspensie, ceea ce face procesul mai costisitor.

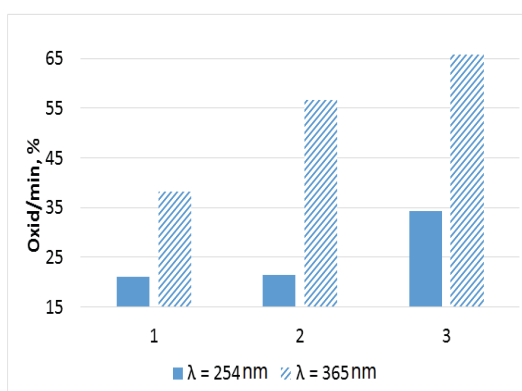
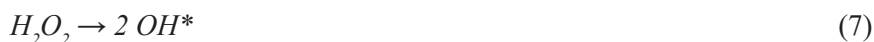


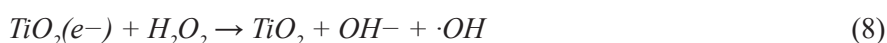
Figura 3. Gradul de oxidare al sistemului mixt [AMX : CLX : DCF] = 30 mg/L la fotocataliza heterogenă cu TiO₂ în funcție de concentrația de H₂O₂; 1 – 0,5 mM, 2 – 1 mM, 3 – 1,5 mM

2. Studiul influenței concentrației H₂O₂ asupra procesului de oxidare al medicamentelor

A fost studiat efectul concentrației de H₂O₂ în fotocataliza heterogenă a SM cu dioxid de titan sub acțiunea radiațiilor UV. Sistemul model a avut următorii parametri: [AMX : CLX : DCF] = 30 mg/L, pH = 4,5, λ = 254 și 365 nm, [TiO₂] = 0,05 g/L, [H₂O₂] = 0,5, 1,0 și 1,5 mM. Oxidarea SM în prezența H₂O₂ și a radiațiilor UV duce la fotodisocierea homolitică a moleculei de peroxid de hidrogen, dând astfel naștere la doi radicali hidroxil (Ec. 7).



Din Figura 3, se observă că cu creșterea [H₂O₂] gradul de oxidare crește semnificativ. Acest efect se poate datora generării radicalilor hidroxil în concentrații mai mari, care duc la o creștere considerabilă a ratei de formare a radicalilor OH ca rezultat al interacțiunii H₂O₂ cu TiO₂(e⁻) generat, când dioxidul de titan este excitat la iradierea cu raze ce au o lungime de undă optimă (Ec. 8). Reacția dintre TiO₂(e⁻) și H₂O₂ generează radicali OH suplimentari, ușor accesibili pentru a contribui la creșterea vitezei în procesele de oxidare a SM (Fig. 4).



În cecetările experimentale de oxidare fotocatalitică heterogenă cu TiO_2 a amestecului de SM s-au studiat sisteme model în prezența H_2O_2 și în absența acestui oxidant. În Tabelul 2 sunt prezentate rezultatele oxidării în absența H_2O_2 , iar în Tabelul 3, în prezența oxidantului. Din Tabelul 2 constatăm că cel mai înalt grad de oxidare la $\lambda = 365$, în lipsa H_2O_2 , îl are DCF (53,4 %), inelele aromatice la fel se oxidează comparativ bine (47,6%), iar AMX și CFL se oxidează mai greu. Aceste rezultate pot fi explicate reeșind din structura chimică a PE. Observăm că în lipsa H_2O_2 procesul de oxidare decurge, deoarece electronii fotogenerați (Ec. 3-6) pot fi, de asemenea, transferați direct pe O_2 dizolvat, apă, astfel, încât se formează radicali hidroxil, superoxid ($\text{O}_2^{\cdot-}$), care interacționează cu substraturile de oxidare.

Tabelul 2

Degradarea unui amestec de SM în procesul fotocatalizei heterogene AMX : CLX : DFC]₀/ TiO_2 / UV, la $\lambda = 365$ cu TiO_2 după determinarea concentrației SM

t, min	[AMX : CLX : DFC] ₀ / TiO_2 / UV <small>(365 nm)</small>							
	AMX, $\lambda_{228 \text{ nm}}$		CLX, $\lambda_{260 \text{ nm}}$		DCF, $\lambda_{276 \text{ nm}}$		Inele aromatice, $\lambda_{280 \text{ nm}}$	
	C _p , mg/L	P, %	C _p , mg/L	P, %	C _p , mg/L	P, %	C _p , mg/L	P, %
0	9,8		10,3		10,7		10,9	
1	6,5	33,3	7,4	28,1	5,7	46,5	6,5	40,5
10	5,8	41,1	6,8	34,1	4,9	53,8	5,8	46,9
30	4,8	51,2	5,9	42,5	3,8	64,1	4,7	56,7
45	7,1	27,5	7,3	29,3	4,8	54,7	5,7	47,6
60	7,0	28,6	7,5	27,4	4,9	53,4	5,9	45,7

La fel au fost studiate procesele de oxidare ale acestor SM în prezența H_2O_2 , într-un sistem heterogen cu TiO_2 la o concentrație de $\text{H}_2\text{O}_2 = 1,5$ mM, sub acțiunea radiațiilor UV cu $\lambda = 365$ nm, iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 3. Din rezultatele prezentate în Tabelul 3, constatăm că gradul de oxidare este aproximativ de două ori mai înalt decât în lipsa H_2O_2 : inele aromatice au un grad de oxidare de 91,4%, DCF-65,7%, AMX-51,0%, CLX-42,3%. În prezența H_2O_2 (Tab. 3) are loc electogenerarea suplimentară a radicalilor OH după interacțiunea $\text{TiO}_2(e^-)$ cu H_2O_2 (Ec. 8), care produc o oxidare mai înaltă.

Tabelul 3

Degradarea unui amestec de SM (10 mg/L fiecare) în procesul fotocatalizei heterogene, la $\lambda = 365$ nm cu TiO_2 , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,5$ mM, $[\text{TiO}_2] = 0,05$ g/L, prin determinarea concentrației SM

t, min.	AMX : CLX : DFC ₁₀ /TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV							
	AMX		CLX		DCF		Inele aromatice	
	C _p , mg/L	P, %	C _p , mg/L	P, %	C _p , mg/L	P, %	C _p , mg/L	P, %
0	9,8	0	10,3	0	10,7	0	10,9	0
1	8,36	14,7	7,9	23,1	5,9	44,8	2,4	78,3
10	7,83	20,1	7,6	26,2	5,5	48,8	2,1	80,7
30	7	28,6	7,0	32,0	4,7	56,5	1,6	85,5
45	4,8	51,0	6,0	41,6	3,8	64,4	1,1	90,4
60	4,8	51,0	5,9	42,3	3,7	65,7	0,9	91,4

Cinetica procesului de oxidare/mineralizare fotocatalitică a amestecului de medicamente a fost studiată, la fel, după variația în sistemul model a CCO_{Cr}, utilizând în acest scop metoda spectrofotometrică. Concentrația SM a fost de 10 mg/L pentru fiecare SM. Procesul a fost studiat în funcție de concentrația H₂O₂ (0,5, 0,1 și 1,5 mM) și de lungimea de undă a razelor incidente ($\lambda = 365$ nm, $\lambda = 254$ nm). Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în Tabelul 4.

Tabelul 4

Gradul de oxidare/mineralizare al unui amestec de medicamente determinat de CCO_{Cr} într-un sistem heterogen cu TiO₂ (0,05 g/L) în funcție de concentrația H₂O₂

t, min	[H ₂ O ₂] = 0,5 mM				[H ₂ O ₂] = 0.1mM				[H ₂ O ₂] = 1,5 mM			
	$\lambda = 254$ nm		$\lambda = 365$ nm		$\lambda = 254$ nm		$\lambda = 365$ nm		$\lambda = 254$ nm		$\lambda = 365$ nm	
	CCO, gO/L	Oxid/ min, %	CCO, mgO/L	Oxid/ min, %	CCO, mgO/L	Oxid/ min, %	CCO, mgO/L	Oxid/ min, %	CCO, mgO/L	Oxid/ min, %	CCO, mgO/L	Oxid/ min, %
0	70		70		70		70		70		70	
1	13,8	78,6	13,1	81,3	11,9	83,0	10,6	84,9	10,6	84,9	9,4	86,6
10	13,8	79,4	11,9	83,0	11,9	83,0	10,0	85,7	10,6	84,9	8,8	87,4
30	14,4	80,3	10,6	84,9	11,9	83,0	10,0	85,7	10,0	85,7	8,1	88,4
45	15,0	80,3	10,6	84,9	11,9	83,0	10,0	85,7	10,0	85,7	7,5	89,3
60	15,6	80,3	10,6	84,9	11,9	83,0	10,0	85,7	9,4	86,6	7,5	89,3

În baza rezultatelor prezentate în Tabelul 4, constatăm că oxidarea unui amestec de medicamente decurge mai eficient la o concentrație de peroxid de hidrogen de 1,5 mM și o lungime de undă a radiației UV egală cu $\lambda = 365$ nm. Cel mai înalt grad de oxidare/mineralizare este de 89,3% pentru inelele aromatice și nu variază foarte mult în funcție de $[H_2O_2]$. Astfel, constatăm că pentru fotocataliza heterogenă cu TiO_2 , oxidarea unui amestec de medicamente are loc mai eficient la o lungime a radiației UV de $\lambda = 365$ nm, concentrația $H_2O_2 = 1,5$ mM și concentrația $TiO_2 = 0,05$ g/L. Creșterea în continuare a concentrației de H_2O_2 nu duce la mărirea gradului de oxidare/mineralizare, dar din contra, micșorarea lui. Eficiența oxidării/mineralizării componentelor la o creștere suplimentară a concentrației de H_2O_2 (mai mult de 1,5 mM) începe să scadă, deoarece H_2O_2 în exces poate reacționa cu radicalii OH prezenți pentru a forma apă și oxigen conform reacțiilor 8 și 9:



Astfel, un exces de H_2O_2 duce la o scădere a concentrației de radicali OH și, în consecință, la o scădere a ratei de degradare a componentelor. Prin urmare, este foarte important să se optimizeze doza de H_2O_2 adăugată pentru a maximiza viteza reacției de oxidare.

CONCLUZII

1. Degradarea amestecului de SM în procesul oxidării fotocatalitice eterogene în sistemele SM/ TiO_2 /UV, SM/ TiO_2 / H_2O_2 /UV cu scindarea inelelor benzenice și transformarea substraturilor în compuși mai simpli, depinde de mai mulți parametri și anume: concentrația peroxidului de hidrogen și a catalizatorilor, temperatură, timpul de reacție și valoarea pH-ului. Ca urmare a studiilor de laborator, condițiile de oxidare au fost optimizate în funcție de concentrația H_2O_2 , TiO_2 și lungimea de undă a radiației UV pentru fotocataliză eterogenă. Condițiile optime stabilite sunt: $[H_2O_2] = 1,5$ mM, $[TiO_2] = 0,05$ g/L, $\lambda = 365$ nm.

2. S-a dovedit că influența concentrației H_2O_2 în timpul oxidării componentelor sistemului influențează în diferite moduri. Creșterea concentrației de H_2O_2 până la un anumit nivel duce la creșterea concentrației de radicali OH, care favorizează procesul de oxidare în continuare și cresc eficiența. Cu toate acestea, pe măsură ce concentrația de H_2O_2 crește în continuare, eficiența oxidării începe să scadă, deoarece H_2O_2 în exces poate reacționa cu radicalii OH generați și forma apă și oxigen.

Referințe:

1. CUERDA-CORREA, C., MARÍA F. ALEXANDRE-FRANCO, FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C. Advanced Oxidation Processes for the Removal of An-

- tibiotics from Water. An Overview, Eduardo Manuel, *Water* 2020, 12, 102, p. 1-57; doi:10.3390/w12010102 www.mdpi.com/journal/water
2. JANECKO, N., POKLUDOVA, L., BLAHOVA, J., SVOBODOVA, Z., LITERAK, I. Implications of fluoroquinolone contamination for the aquatic environment: a review. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2016, 35, p. 2647-2656. doi: 10.1002/etc.3552
 3. LORENZO, P., ADRIANA, A., JESSICA, S., CARIES, B., MARINELLA, F., MARTA, L., LUIS, B.J., PIERRE, S. Antibiotic resistance in urban and hospital wastewaters and their impact on a receiving freshwater ecosystem. *Chemosphere*, 2018, 206, p. 70-82. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.163
 4. СКВОРЦОВА, Л. Н., БОЛГАРУ, К. А., ШЕРСТОБОЕВА, М. В., ДЫЧКО, К. А. Деградация диклофенака в водных растворах в условиях совмещенного гомогенного и гетерогенного фотокатализа. *ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ*, 94, 2020, стр. 926-931.
 5. ZHAO, R.X., FENG, J., LIU, J., FU, W.J., LI, X.Y., LI, B. Deciphering of microbial community and antibiotic resistance genes in activated sludge reactors under high selective pressure of different antibiotics. *Water Res.*, 2019, 151, p. 388-402. doi: 10.1016/j.watres.2018.12.034
 6. MOCANU, L., GONȚA, M., MATVEEVICI, V. Degradarea/mineralizarea diclofenacului sodic din soluții apoase prin aplicarea fotolizei și a proceselor de oxidare avansată. *Studia Universitatis Moldaviae, Seria “Științe reale și ale naturii”*, 2022, nr.6(156), p.172-181. ISSN 1814-3237 ISSN online 1857-498X
 7. MOCANU, L., GONȚA, M., MATVEEVICI, V., PORUBIN-SCHIBĂTOR, V. Oxidarea fotocatalitică a amoxicilinei cu oxid de titan (IV) și peroxid de hidrogen, *Studia Universitatis Moldaviae, Seria “Științe reale și ale naturii”*, 2020, nr.6(136), p. 157-166. ISSN 1814-3237 ISSN online 1857-498X.
 8. LOFRANO, G., PEDRAZZANI, R., LIBRALATO, G., CAROTENUTO, M. Advanced Oxidation Processes for Antibiotics Removal: A Review. *Curr. Org. Chem.*, 2017, 21, p.1-14.

Lucrarea a fost efectuată în cadrul Programului de Stat Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu, cu cifrul 20.80009.500727 și a fost finanțat de către Ministerul Educației și Cercetării al Republicii Moldova.