

CZU: 615.33:542.943*7

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.6695787>

DEGRADAREA/MINERALIZAREA ANTIBIOTICELOR ÎN SOLUȚII APOASE PRIN APLICAREA PROCESELOR DE OXIDARE AVANSATĂ

Maria GONȚA, Larisa MOCANU, Vera MATVEEVICI

Universitatea de Stat din Moldova

Emergenții farmaceutici sunt, în mare parte, reziduuri medicamentoase greu biodegradabile, care au o eficiență de înlăturare de 20,0-50,0% prin aplicarea metodelor convenționale, comparativ cu eficiența înaltă obținută după aplicarea proceselor de oxidare avansată. Obiectivul principal al acestei cercetări rezidă în stabilirea parametrilor fizico-chimici optimi care influențează procesele de oxidare avansată a amoxicilinei (AMX) din soluție apoasă. Au fost realizate mai multe studii experimentale în vederea determinării performanței de degradare și gradului de oxidare/mineralizare în funcție de valoarea pH-ului, concentrația H_2O_2 și a catalizatorilor (ioni Fe^{2+} și dioxid de titan). Concentrațiile inițiale ale reactanților au variat în intervalul: 0,01–0,3 mM pentru ioni Fe^{2+} , 0,1–0,5 g pentru TiO_2 și 1,0–5,0 mM pentru H_2O_2 . Oxidarea catalitică omogenă și eterogenă a AMX s-a realizat la valoarea pH-ului de 2,2 pentru sistemul AMX/ Fe^{2+} / H_2O_2 /UV și de 3,5 pentru sistemul AMX/ TiO_2 / H_2O_2 /UV.

Metodologia cercetării include studiul proceselor de oxidare/mineralizare prin determinarea variației consumului chimic de oxigen și a concentrației substratului prin metode spectrofotometrice. După stabilirea parametrilor fizico-chimici, s-a obținut că amoxicilina din soluție apoasă s-a degradat 90,0% și s-a oxidat/mineralizat 96,0% prin aplicarea reagentului Fenton, iar pentru oxidarea fotocatalitică a AMX în prezența dioxidului de titan performanța de degradare este de 65,0%, iar gradul de oxidare/mineralizare – de 97,0%. Deși rezultă un grad de oxidare/mineralizare înalt, concentrația compușilor remanenți este ridicată (11,9-12,5 mgO/L), ceea ce indică prezența unor compuși organici stabili.

Cuvinte-cheie: amoxicilină, oxidare catalitică omogenă, reagent Fenton, oxidare catalitică eterogenă, dioxid de titan, degradare, oxidare/mineralizare.

DEGRADATION/MINERALIZATION OF ANTIBIOTICS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY THE ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Pharmaceutical compounds are mostly non-biodegradable drug residues that have a removal efficiency of 20.0-50.0% by applying conventional methods, in comparison to the high efficiency obtained after the application of advanced oxidation processes. The main objective of this research was to determine the optimal oxidation/mineralization conditions according to the physico-chemical parameters such as pH value, oxidant (H_2O_2) and catalyst concentrations (Fe^{2+} and TiO_2) that influence the oxidation of AMX and the evaluation of the degradation process of AMX in Fenton reagent and titanium dioxide systems. Initial reactant concentrations ranged from 0.01 to 0.3 mM for Fe^{2+} , 0.1 to 0.5 g for TiO_2 and 1.0 to 5.0 mM for H_2O_2 . Homogeneous and heterogeneous oxidation of AMX was performed at a pH of 2.2 for the AMX/ Fe^{2+} / H_2O_2 /UV system and 3.5 for the AMX/ TiO_2 / H_2O_2 /UV system in aqueous solutions.

The research methodology includes the study of oxidation/mineralization processes by determining the variation of chemical oxygen demand and substrate concentration using spectrophotometric methods. As a result of the process of optimizing the physico-chemical parameters, it has obtained that the maximum rate of mineralization/oxidation by Fenton oxidation achieved 96.0%, and the degradation rate – 90.0%. In the presence of titanium dioxide, efficiency is lower for degradation rate – 65.0% and achieved 97.0% form oxidation/mineralization rate. Although a high rate of oxidation/mineralization has been obtained, the COD values are high (11.9-12.5 mgO/L), which indicates the presence of stable organic compounds.

Keywords: amoxicillin, homogeneous Fenton reaction, heterogeneous titanium dioxide reaction, oxidation/mineralization, degradation.

Introducere

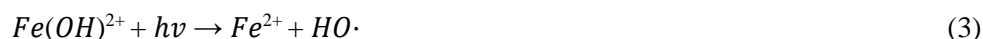
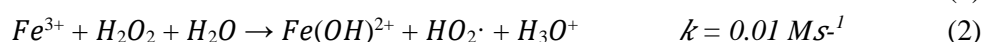
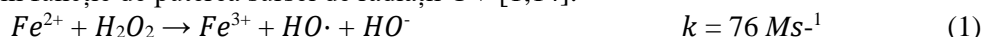
Ca rezultat al creșterii industrializării a crescut și consumul de apă din sectoarele comunale, agricole și industriale, ceea ce a dus la degradarea calității apei. Dacă apele reziduale cu conținut sporit de poluanți sunt evacuate fără o epurare preventivă, provoacă un impact negativ puternic asupra mediului ambiant, creând diferite probleme ecologice, mai ales pentru receptorii apelor naturale, iar mai apoi – asupra populației. În ultimii ani, calitatea apei prezintă interes pentru mediul academic, deoarece, pe de-o parte, poluanții evacuați sunt toxici, greu degradabili, iar, pe de altă parte, se regăsesc într-o mare diversitate, ceea ce îngreunează înlăturarea lor la stațiile de epurare [1-3].

Îngrijorarea față de contaminanții emergenți a crescut din cauza impactului lor negativ asupra ecosistemului [4] și reprezintă, de asemenea, o amenințare pentru sănătatea umană [5], deoarece apele uzate provenite

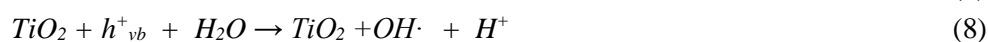
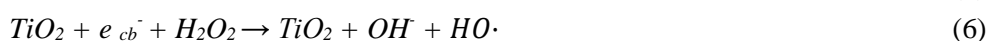
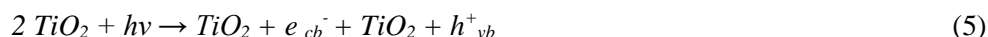
de la industriile farmaceutice, spitale, precum și din gospodării, sunt deversate fie în gurile de canalizare ale apelor uzate menajere, fie în râuri, lacuri, iazuri etc. [6,7]. Dintre contaminanții emergenți, o atenție sporită se acordă compușilor farmaceutici proveniți de la antibiotice. Aceste reziduuri sunt direct responsabile de evoluția bacteriilor și a genelor rezistente la antibiotice. Conform datelor furnizate de OMS, 10,0% din medicamentele administrate de pacienții moldoveni sunt antibioticele. Un studiu realizat în 2014 a arătat că în Republica Moldova cele mai utilizate antibiotice au fost ampicilina, amoxicilina, cefalotina, cefamandolul etc. Mai mulți autori au raportat o concentrație notabilă de AMX în efluenții unității de fabricație, în apele de suprafață, în efluentul stației de epurare și în alte compartimente de mediu [4]. Prezența acestui antibiotic este determinată de faptul că amoxicilina este utilizată în mod predominant atât în medicina umană, cât și în medicina veterinară [8].

Metodele de epurare convenționale sau biologice, cum ar fi adsorbția pe cărbune activ, floclarea, coagularea, biodegradarea sau biosorbția etc., au o eficiență de 20,0-50,0%, deoarece aceste metode nu fac altceva decât să transfere poluantul dintr-o fază în alta [9]. Procesele de oxidare avansată (POA), precum fotocataliza directă și indirectă [2,10], procesele Fenton și Fenton/UV [3,11], electro-Fenton [12], ultrasunetele [13] și alte procese hibride, se bazează pe generarea de radicali hidroxil ($\cdot\text{OH}$) și interacțiunea lor cu poluantul, transformându-l în produși de degradare mai puțini toxici, CO_2 și H_2O [5,8].

Oxidarea compușilor farmaceutici cu reagentul Fenton este o metodă convenabilă de laborator, însă este foarte importantă stabilirea condițiilor experimentale optime pentru a obține un rezultat înalt de epurare [2,4]. Mecanismul de oxidare a poluanților cu reagentul Fenton constă în interacțiunea ionilor Fe^{2+} cu H_2O_2 , generând ioni Fe^{3+} și radicali OH (*Ec.(1)*). Ionii Fe^{3+} formați sunt reduși la Fe^{2+} conform ecuației (2), dar această reacție are o constantă de viteză mică față de procesul foto-Fenton, care diferă prin reducerea fotochimică a Fe^{3+} la hidrocomplecși – $[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]$ (valoarea pH-ului 3,0), astfel regenerându-se ionii de Fe^{2+} (*Ec.(3)*) cu o constantă de viteză mare, în funcție de puterea sursei de radiații UV [1,14].



Oxidarea eterogenă este la fel o metodă caracterizată de eficiență înaltă de degradare și oxidare/mineralizare a antibioticelor [2,14]. Mecanismele de interacțiune a compușilor organici cu dioxidul de titan sunt cunoscute în literatura de specialitate [11,14,15]. Procesul de fotocataliză este determinat de iradierea catalizatorului cu raze UV, iar ca răspuns la absorbția acestor radiații se pot forma diferite particule oxidative. Fotocatalizatorii nu sunt implicați direct în oxidarea și mineralizarea AMX, însă asigură condițiile necesare pentru formarea oxidanților (*Ec.(5)-(9)*).



Conform literaturii de specialitate, s-a ajuns la concluzia că fotocataliza omogenă și eterogenă este o metodă potențială pentru degradarea AMX în condiții optime la concentrații mici de poluant, dar acest proces trebuie adaptat la concentrații reale de substrat [2,3,10,11,15,16]. Ca urmare, prezentul studiu are ca scop principal stabilirea parametrilor fizico-chimici de oxidare catalitică a AMX din soluție apoasă la concentrații reale cu utilizarea reagentului Fenton și a dioxidului de titan în lipsa și în prezența peroxidului de hidrogen. Pentru a investiga procesul de degradare și oxidare/mineralizare, inițial s-au stabilit timpul de reacție, concentrația de Fe^{2+} și TiO_2 , concentrația H_2O_2 , concentrația substratului și valoarea pH-ului.


Metodologia cercetării

Substanțele utilizate în studiile experimentale au fost chimic pure. Amoxicilina sub formă de pulbere, cu specificațiile prezentate în Tabelul 1, a fost furnizată de către SA „Acros”. S-a preparat o soluție stoc apoasă de 2,0 g/L de amoxicilină și din aceasta s-au pregătit soluții pentru curba de etalonare cu concentrații cuprinse

între 5,0 și 500,0 mg/L. În calitate de catalizatori s-a utilizat sarea Mohr $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$, 99% (Ecochimie SRL) ca sursă de ioni Fe^{2+} și dioxidul de titan sub formă de nanoparticule (Sigma-Aldrich, Germania), iar peroxidul de hidrogen (30%, Sigma-Aldrich, Germania) s-a folosit în calitate de oxidant.

Tabelul 1

Structura chimică, formula moleculară și specificațiile amoxicilinei luate în studiu

 <p>Formula moleculară</p>	Structura chimică	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$
	Masa moleculară	365.4 g/mol
	Stare	Solidă
	Solubilitatea în apă	3430 mg/L (la 298 K)

Echipamentul utilizat în studiile experimentale și metodologia experimentului. Sistemele model cu conținut de AMX au fost oxidate 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) poziționată orizontal deasupra reactorului. Cercetările experimentale s-au realizat la temperatura camerei – 20-22°C. Pentru ajustarea pH-ului s-a utilizat soluție de acid sulfuric concentrat (H_2SO_4 , 98%, Acros). Ajustarea valorii pH-ului s-a realizat cu ajutorul pH-metrului de tip Consort C3030. Soluțiile au fost agitate cu o viteză de 500 rpm cu ajutorul agitatorului magnetic de tip Wiss Stir MSH-20D dotat cu stabilizator de temperatură. Toate soluțiile au fost preparate pe bază de apă distilată.

Metode de analiză

Spectrofotometria a fost aplicată pentru determinările calitative și cantitative ale amoxicilinei prezente în efluenții sintetici: concentrația antibioticului (C_t) și CCO_t conform metodicelor [17,18] prin extragerea probelor alicote din reactor la intervale selectate de timp: 1, 5, 10, 30, 60 min.

Concentrația compușilor organici a fost determinată din curba de etalonare $y = 0.0016 [\text{CCO}_t] + 0.003$, unde coeficientul de corelație este 0,9998. În baza valorilor CCO_t obținute practic, s-a calculat gradul de oxidare și de mineralizare, conform relației (1):

$$\text{Oxid/min} (\%) = \frac{(\text{CCO}_0 - \text{CCO}_t)}{\text{CCO}_0} \times 100\%, \quad (1)$$

unde CCO_0 este valorarea CCO_0 la timpul 0, iar CCO_t este valoarea CCO la timpul t (min).

Concentrația remanentă a substratului (AMX) – C_t (mg/L) a fost determinată din curba de etalonare, conform ecuației drepte: $y = 0,0009 x + 0,0041$, 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 colorat este bazat pe diazotarea acidului sulfanilic cu ionul nitrit în mediul acid și cuplarea produsului cu AMX în mediul alcalin cu utilizarea soluției de Na_2CO_3 . 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+. Performanța de degradare a fost calculată conform relației (2):

$$P (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

Rezultate și discuții**Degradarea și oxidarea/mineralizarea AMX în sistemul $\text{AMX}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$**

Valoarea pH-ului afectează generarea radicalilor hidroxil și, în consecință, eficiența oxidării [19]. În acest studiu au fost testate valori ale pH-ului în intervalul 2,9 până la 6,5. La $\text{pH} < 2,0$, există o inhibiție în formarea radicalilor OH (*Ec.(4)*), iar la valori mai mari de 4,0 are loc precipitarea hidroxizilor de fier, inhibând atât regenerarea speciei active Fe^{2+} , cât și formarea radicalilor OH. Prin urmare, substratul din sistemul model cercetat se oxidează eficient la valoarea pH-ului cuprinsă între 2,2 și 2,5 (Fig.1).

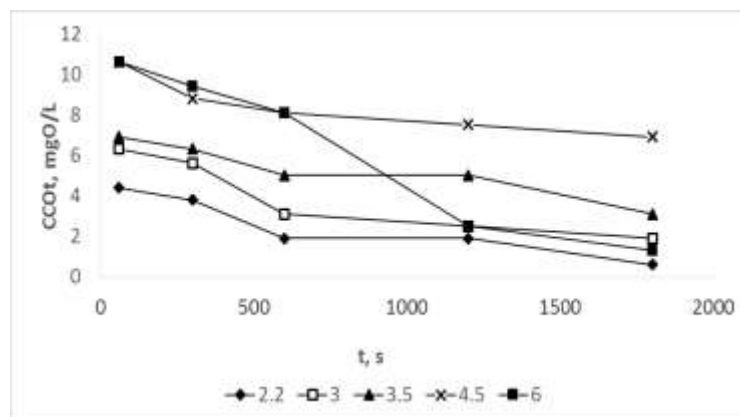


Fig.1. Influența valorii pH-ului asupra gradului de oxidare/mineralizare a AMX din soluție apoasă; [AMX]₀=200,0 mg/L, [Fe²⁺]₀=16,8 mg/L, [H₂O₂]₀=102,0 mg/L, CCO₀=470,0 mgO/L.

Cantitatea de peroxid de hidrogen este un alt parametru care influențează procesul Fenton. Rezultatele prezentate în Figura 2 au demonstrat că în intervalul testat degradarea amoxicilinei a fost ușor îmbunătățită atunci când doza de H₂O₂ a crescut de la 1,0 până la 3,0 mM, iar pentru concentrații mai mari de H₂O₂ viteza de oxidare rămâne practic neschimbată. Creșterea concentrației de peroxid de hidrogen promovează un efect inhibitor prin eliminarea radicalilor hidroxil și formarea unui alt radical (HO₂[•]), care are un potențial de oxidare considerabil mai mic decât radicalul OH (Ec.(2)) [2].

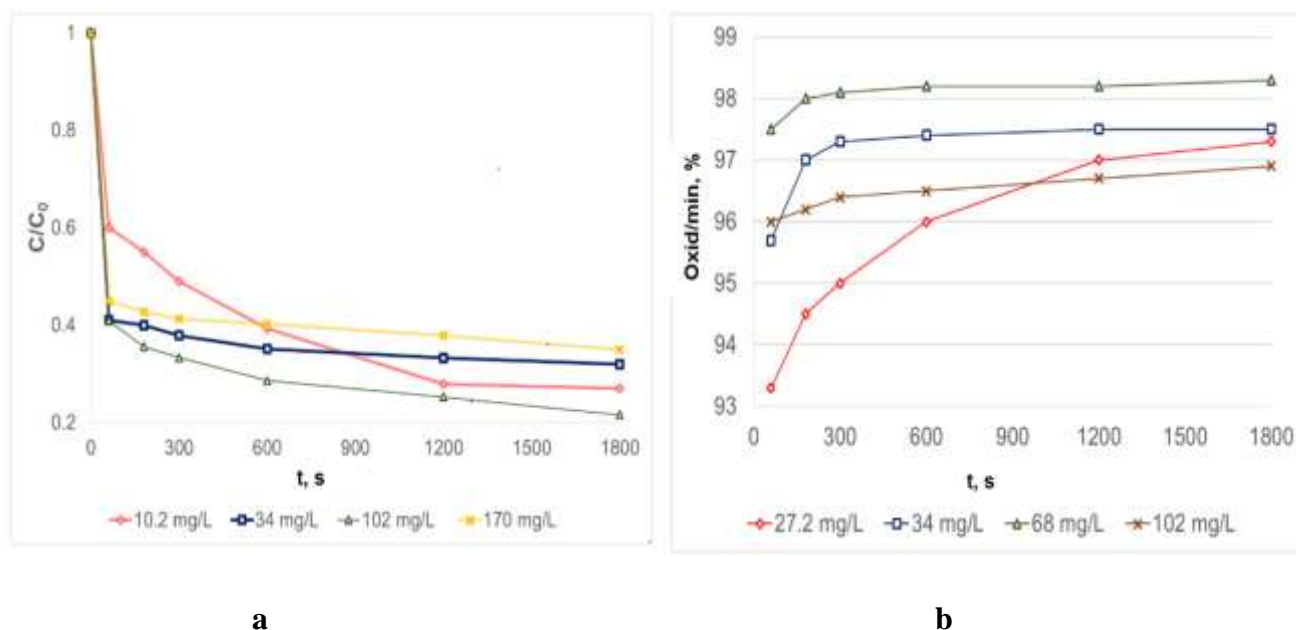


Fig.2. Influența concentrației H₂O₂ asupra gradului de degradare (a) și a gradului de oxidare/mineralizare (b) a AMX din soluție apoasă; [AMX]₀=200,0 mg/L, [Fe²⁺]₀=16,8 mg/L, pH=2,2, CCO₀=470,0 mgO/L.

Un alt parametru important în eficientizarea procesului de oxidare a AMX este doza de catalizator. A fost studiată influența concentrației ionilor Fe²⁺ asupra procesului de degradare a amoxicilinei, care acționează ca catalizator la descompunerea peroxidului de hidrogen. Performanța de oxidare s-a evaluat prin valorile CCO_t și C_t la variația concentrației ionilor Fe²⁺ în intervalul 0,0-0,3 mM (Fig.3). S-a confirmat că cantitatea de catalizator are un rol important în procesul de oxidare a AMX. La concentrații mici de Fe²⁺ valorile CCO_t sunt ridicate și ating CMA doar la 1800 s și 0,05 mM ioni Fe²⁺. Însă, la mărirea, în continuare, a concentrației ionilor Fe²⁺, valorile CCO_t se micșorează de 1,5-2,0 ori și gradul de oxidare/mineralizare (Oxid/min, %) se mărește, neesențial, în timp.

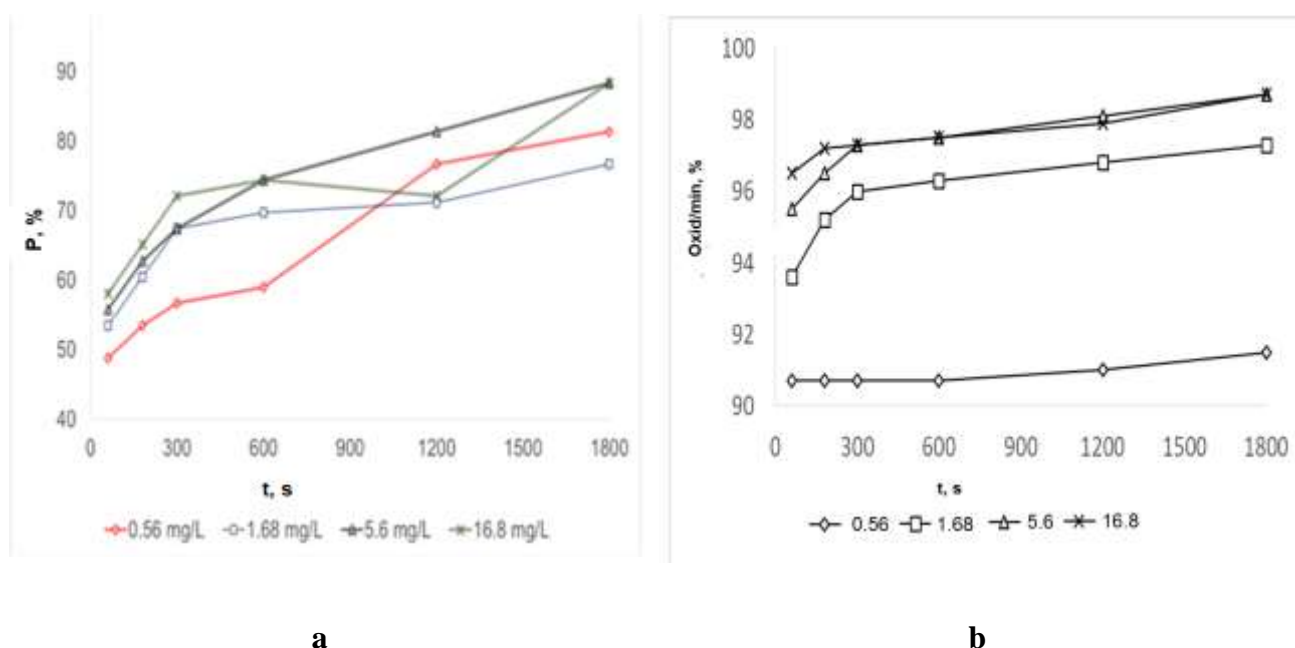


Fig.3. Influența concentrației ionilor Fe^{2+} asupra gradului de degradare (a) și a gradului de oxidare/mineralizare (b) a AMX din soluție apoasă; $[\text{AMX}]_0=200,0$ mg/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=64,0$ mg/L, $\text{pH}=2,2$, $\text{CCO}_0=470,0$ mgO/L.

După stabilirea parametrilor care influențează procesul de oxidare catalitică cu reagentul Fenton a AMX din soluție apoasă, s-a realizat oxidarea amoxicilinei la 3 concentrații inițiale (100, 200,0 și 300,0 mg/L). Pe măsură ce concentrația inițială de AMX a crescut de la 100 la 300 mg/L, eficiența eliminării a crescut de la 83,0 până la 94,0% timp de 100 min. Valori maxime de îndepărtare a substratului de până la 96,6% s-au înregistrat la concentrația amoxicilinei de 300,0 mg/L, la un timp mai mare de 30 min. Rezultatele cercetărilor relevă faptul că mărirea concentrației de amoxicilină necesită doze mai mari de peroxid de hidrogen și ioni feroși în vederea obținerii unei eficiențe înalte de oxidare/mineralizare.

Tabelul 2

Cinetica de degradare a AMX din soluție apoasă la diferite concentrații inițiale de antibiotic;

$[\text{Fe}^{2+}]_0=16.8$ mg/L, $\text{pH}=2,2$, $t=60$ s

$C_0\text{AMX}$, mg/L	$\Delta C/\Delta t$, M/s	k , s^{-1}	$t_{1/2}$, s
105,0	$2,73 \times 10^{-6}$	$1,41 \times 10^{-2}$	49
215,0	$5,70 \times 10^{-6}$	$1,45 \times 10^{-2}$	48
305,0	$8,06 \times 10^{-6}$	$1,44 \times 10^{-2}$	48

Conform datelor prezentate în Tabelul 2, s-a constatat că viteza de reacție depinde direct de concentrația inițială al AMX și, respectiv, ea se mărește odată cu mărirea concentrației substratului în soluția apoasă.

Degradarea și oxidarea/mineralizarea AMX în sistemul AMX/TiO₂/H₂O₂/UV

Pentru a studia efectul pH-ului inițial asupra fotodegradării AMX, au fost realizate o serie de cercetări experimentale în intervalul de pH de la 3,0 până la 9,0, la concentrația AMX de 200,0 mg/L, a dioxidului de titan de 100,0 mg/L și la concentrația H_2O_2 de 34,0 mg/L [16]. Ca rezultat al cercetărilor de laborator, s-a constatat că amoxicilina se oxidează eficient în prezența peroxidului de hidrogen și dioxidului de titan la iradiere cu raze UV în intervalul de pH 3,5-4,0. Degradarea AMX ajunge până la 50,0% timp de 600 s, iar cu mărirea timpului de reacție sau a valorii pH-ului efectul de degradare se micșorează, ceea ce indică faptul că catalizatorul se inactivează în aceste condiții. 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 ($\text{pK}_{a1}=2,6$) la negativ ($\text{pK}_{a2}=9,0$), punctul de încărcare zero fiind la pH de 6,4 [16,20]. 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 ($\text{pH} < 3,0$), atât TiO_2 , cât și AMX sunt încărcate pozitiv. Deci, adsorbția AMX pe TiO_2 este redusă. Degradarea AMX la pH acid a fost mai mare în comparație cu pH-ul neutru, fapt ce poate fi atribuit hidrolizei amoxicilinei [15]. Când pH-ul a fost alcalin, atât TiO_2 , cât și AMX au fost încărcate negativ și între TiO_2 și AMX s-au creat forțe respingătoare.

Pentru a studia efectul concentrației fotocatalizatorului asupra degradării AMX, concentrația 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 [16]. Rezultatele cercetărilor sunt prezentate în Figura 4. 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), deoarece crește turbiditatea. Din rezultatele prezentate în Figura 4 au fost determinate constantele de viteză ($0,001$ și $0,0009 \text{ s}^{-1}$) în funcție de concentrația TiO_2 , ceea ce poate fi util, în special, pentru epurarea unor volume relativ mai mari de apă uzată.

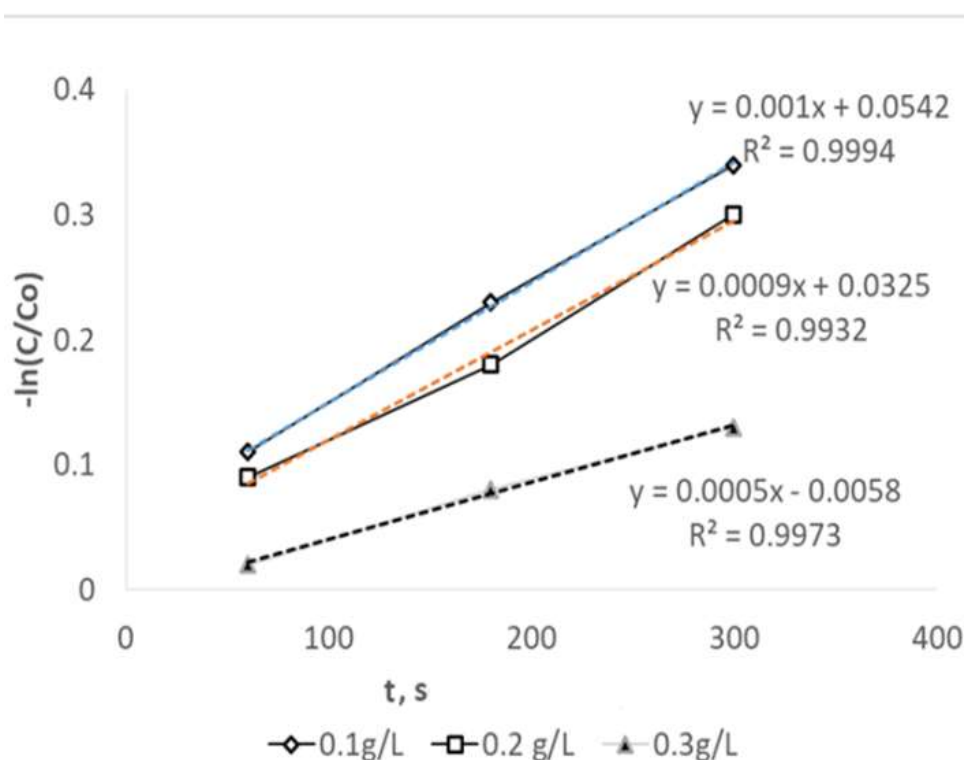


Fig.4. Cinetica procesului de fotodegradare a AMX din soluție apoasă în funcție de concentrația dioxidului de titan; $[\text{AMX}]_0=200,0 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3,8$, UV-C (254 nm).

Prezența oxidantului H_2O_2 în timpul procesului de oxidare fotocatalitică contribuie la creșterea formării de radicali OH; astfel, mărește rata de degradare și de oxidare/mineralizare [16]. 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 ($\text{Ec.}(11)$) [5,11].



Pentru a investiga influența H_2O_2 , s-au efectuat o serie de cercetări experimentale prin modificarea concentrației inițiale de oxidant în intervalul 27,0-102,0 mg/L. În Figura 5 sunt expuse curbele cinetice de degradare fotochimică a AMX și se poate observa că la concentrația de 102,0 mg/L constanta de viteză este cea mai mare ($0,0019 \text{ s}^{-1}$), însă nu cu mult mai mare decât la concentrația de 68,0 mg/L ($0,0014 \text{ s}^{-1}$). Liniaritatea graficelor (Fig.5 c) sugerează că degradarea fotocatalitică a antibioticului urmează aproximativ o reacție de ordinul pseudo întâi [16].

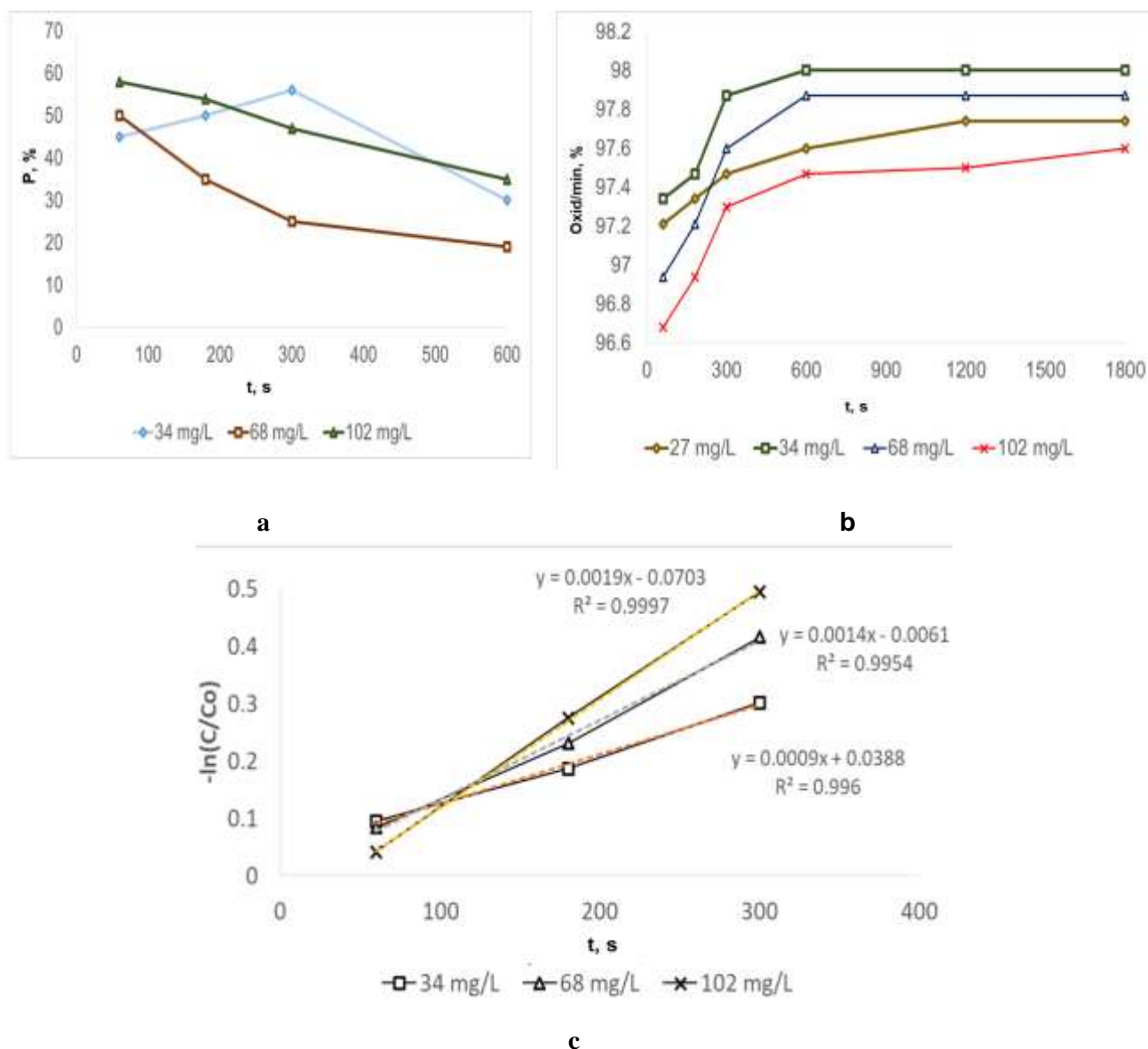


Fig.5. Influența concentrației oxidantului asupra procesului de degradare (a), oxidare mineralizare (b) și asupra cineticii (c) AMX din soluție apoasă; $[AMX]_0=200,0$ mg/L, $[TiO_2]_0=200,0$ mg/L, pH=3,8, UV-C (254 nm), $CCO_0=470,0$ mgO/L.

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. La o concentrație mai mare de amoxicilină (300 mg/L), viteza de reacție este de două ori mai mare ($11,68 \cdot 10^{-6}$ M/s) comparativ cu viteza de reacție pentru concentrația AMX de 200 mg/L ($5,7 \cdot 10^{-6}$ M/s), (Tab.3). Deși epurarea are loc până la 97,0%, concentrația compușilor remanenți este de 11,9-12,5 mgO/L, ceea ce indică la prezența unor compuși organici stabili care sunt greu oxidabili în condițiile studiate [16].

Tabelul 3
Cinetica de degradare a AMX din soluție apoasă la diferite concentrații inițiale de antibiotic;
 $[TiO_2]_0=200,0$ mg/L, pH= 3,8, t=60 s, UV-C (254 nm)

$[H_2O_2]_0$, mg/L	$[AMX]_0=215,0$ mg/L			$[AMX]_0=305,0$ mg/L		
	$\Delta C/\Delta t$, M/s	k , s^{-1}	$t_{1/2}$, s	$\Delta C/\Delta t$, M/s	k , s^{-1}	$t_{1/2}$, s
34	$4,4 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-2}$	69	$9,3 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-2}$	37
68	$4,9 \times 10^{-6}$	$1,2 \times 10^{-2}$	59	$10,8 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-2}$	39
102	$5,7 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-2}$	48	$11,1 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{-2}$	26

Concluzii

Degradarea amoxicilinei în procesul de oxidare cu reactivul Fenton și cu $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, în vederea scindării inelului β -lactam cu scopul de a transforma substratul în compuși mai simpli, depinde de mai mulți parametri, și anume: de concentrația peroxidului de hidrogen și a catalizatorilor, de temperatură, timpul de reacție și de valoarea pH-ului. Ca rezultat al cercetărilor de laborator au fost optimizate condițiile pentru oxidarea AMX și s-a stabilit că pentru a oxida 0,5885 mM de AMX sunt necesari 3 mM de apă oxigenată și 0,3 mM de catalizator în mediul acid (valoarea pH-ului 2,2) timp de 30 min, iar raportul molar dintre $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{AMX}$ fiind de 1:10:2. Datele obținute relevă că procesul de oxidare cu reagentul Fenton este un tratament promițător pentru degradarea amoxicilinei cu concentrația de 200,0-300,0 mg/L.

S-au optimizat condițiile pentru oxidarea AMX cu $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ și s-a constatat că valoarea optimă a pH-ului este de 3,8, iar în rezultatul reacțiilor fotocatalitice are loc mineralizarea compușilor organici până la CO_2 și H_2O . 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 vitezei de oxidare în funcție de concentrația peroxidului de hidrogen trece printr-un maximum la raportul molar dintre oxidant (H_2O_2) și antibiotic (AMX) de 3 : 1 și aceasta duce la mărirea vitezei de oxidare de 2,0-2,5 ori atunci când se mărește concentrația antibioticului în sistemele studiate.

Referințe:

- 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>
- 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 ISSN online 1857-498X
- VERMA, M., HARITASH, A.K. Review of advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of pharmaceutical wastewater. In: *Adv. Environ. Res.*, 2020, nr.9(1), p.1–17. <http://dx.doi.org/10.12989/aer.2020.9.1.001>
- 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>
- De 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>
- 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>
- 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>
- <https://ansp.md/index.php/rezultatele-studiului-national-de-prevalenta-de-moment-al-infectiilor-asociate-asistentei-medicale-si-consumul-antimicrobienei-in-spitale-prezentate-in-cadrul-unui-atelier/>
- HOMAYOONFAL, M., MEHRNIA, M.R. Amoxicillin separation from pharmaceutical solution by pH sensitive nanofiltration membranes. In: *Sep. Purif. Technol.*, 2014, no.130, p.74-83.
- 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, no.20, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101072>
- VERMA, M., HARITASH, A.K. Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. In: *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, no.7(1). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.102886>
- TRELLU, 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>
- 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>
- JUNG, Y.J., KIM, W.G., YOON, Y., KANG, J., et.al. Removal of amoxicillin by UV and UV/ H_2O_2 processes. In: *Science of the Total Environment*, 2012, no.420, p.160-167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.011>
- ELMOLLA, E.S., CHAUDHARI, M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/ TiO_2 and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ photocatalysis. In: *Desalination*, 2010, no.252, p. 46-52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.003>

16. MOCANU, L., GONȚA, M., MATVEEVICI, V., PORUBIN-SCHIMBATOR, V. Oxidarea fotocatalitică a amoxicilinei cu oxid de titan (IV) și peroxid de hidrogen. În: *Studia Universitatis (Seria Științe Reale și ale Naturii)*, 2020, nr.6(133), p.157-166. ISSN 1814-3237 ISSN online 1857-498X
17. QADER, H.A., FAKHRE, N.A. Spectrophotometric determination of amoxicillin trihydrate in pure and pharmaceutical dosage forms. In: *Ibn AL-Haitham Journal for Pure and Applied Science*, 2017, nr.28(3), p.142-153. <http://doi.org/10.33899/edusj.2021.130393.1165>
18. SURPATEANU, M., ZAHARIA, C. Determinarea substantelor oxidabile din apă. În: *Chimia Mediului: teste de control în laborator și probleme (I)*, 2013-2014, p.45-46.
19. KREMER, M.L. The Fenton Reaction. Dependence of the Rate on pH. In: *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003, no.107(11), p.1734-1741. <https://doi:10.1021/jp020654p>
20. NAKABAYASHI, Y., NOSAKA, Y. The pH dependence of OH radical formation in photo-electrochemical water oxidation with rutile TiO₂ single crystals. In: *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, no.17(45), p.30570-30576. <https://doi.org/10.1039/C5CP04531B>

Notă: *Lucrarea a fost efectuată în cadrul Programului de Stat „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu” cu cifra 20.80009.500727.*

Date despre autori:

Larisa MOCANU, master în Chimie ecologică și protecția mediului; cercetător științific în LCȘ *Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne*, Departamentul Chimie Industrială și Ecologică „Academicain Gheorghe DUCA”, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: lmdordea@gmail.com

ORCID: 0000-0003-3306-5292

Maria GONȚA, doctor habilitat, profesor universitar; cercetător științific principal în LCȘ *Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne*, Departamentul Chimie Industrială și Ecologică „Academicain Gheorghe DUCA”, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: mygonta@yahoo.com

ORCID: 0000-0003-3476-0967

Vera MATVEEVICI, doctor în chimie; cercetător științific superior în LCȘ *Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne*, Departamentul Chimie Industrială și Ecologică „Academicain Gheorghe DUCA”, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: vmatveevici@yahoo.com

ORCID: 0000-0002-4669-0081

Prezentat la 12.04.2022