

**DEGRADAREA FOTOCATALITICĂ A AMOXICILINEI
CU DIOXID DE TITAN ȘI RAZE UV ÎN SOLUȚII APOASE**

*Larisa MOCANU, Maria GONȚA,
Vera MATVEEVICI, Veronica PORUBIN- SCHIMBĂTOR*
CZU: 544.526.5:543.645.7
Imdordea@gmail.com
mvgonta@yahoo.com
vmatveevici@yahoo.com
varvaraporubin@mail.ru

Compuși farmaceutici, inclusiv antibioticele, au fost observați în apele de suprafață, apele subterane, efluenții de canalizare și chiar în apa potabilă. Prezența produșilor farmaceutici în apele uzate, rezultați din utilizarea antibioticelor pe scară largă în medicina umană și veterinară, atrag tot mai multă atenție datorită efectelor ecotoxicologice și potențialului de a permite generarea de microorganisme patogene rezistente [1]. Prin urmare, aceste produse trebuie degradate și transformate în compuși mai puțin nocivi.

Metodele de tratament convenționale, cum ar fi floccularea, osmoza inversă, coagularea etc., implică transferul poluantului dintr-o fază în alta, însă procesele de oxidare avansată, precum și alte procese hibride se bazează pe generarea de radicali hidroxil care sunt agenți oxidanți puternici și au capacitatea de a transforma poluanții până la CO₂ și H₂O [2]. Dintre toate aceste procese, fotocataliza eterogenă este o metodă eficientă de degradare a antibioticelor datorită proprietăților catalizatorului TiO₂ care este nontoxic, are reactivitate și stabilitate ridicată, precum și preț scăzut etc. [3,4]. Astfel, prezentul studiu are ca scop optimizarea parametrilor de epurare, precum concentrația de AMX, doza de H₂O₂ și TiO₂ și valoarea pH-ului. Procesul de fotocataliză eterogenă s-a realizat în reactorul de tip deschis cu iradiere UV la 365 nm. Eficiența de îndepărtare fotocatalitică a fost evaluată prin reducerea concentrației de amoxicilină (C, mg/L) și valoarea remanentă a compușilor oxidați (CCO, mgO/L), conform metodicilor standard.

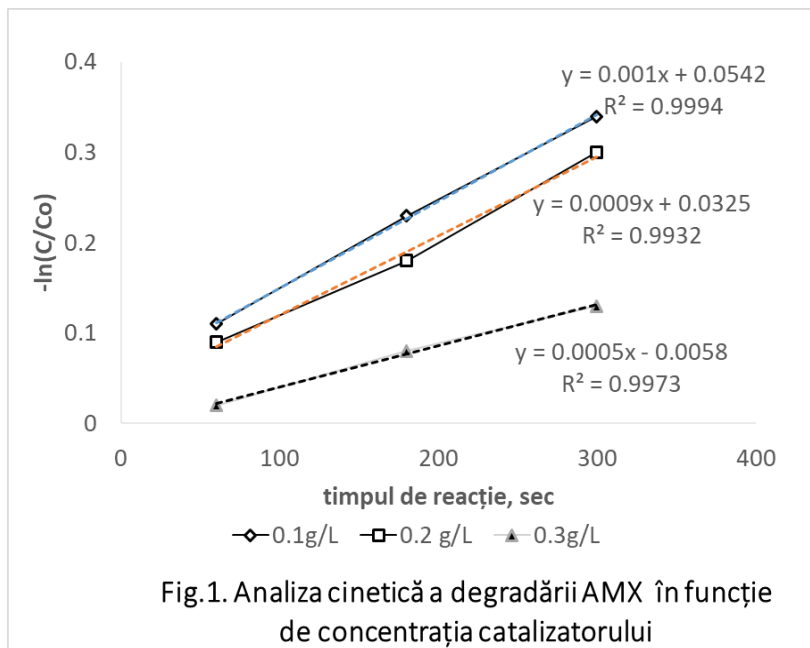
În scopul optimizării procesului de oxidare fotocatalitică, concentrația de lucru a soluției de AMX a fost de 200 mg/L în 200 mL de soluție

apoasă. Această concentrație inițială a fost aleasă pe baza valorilor reale găsite în apele uzate industriale farmaceutice.

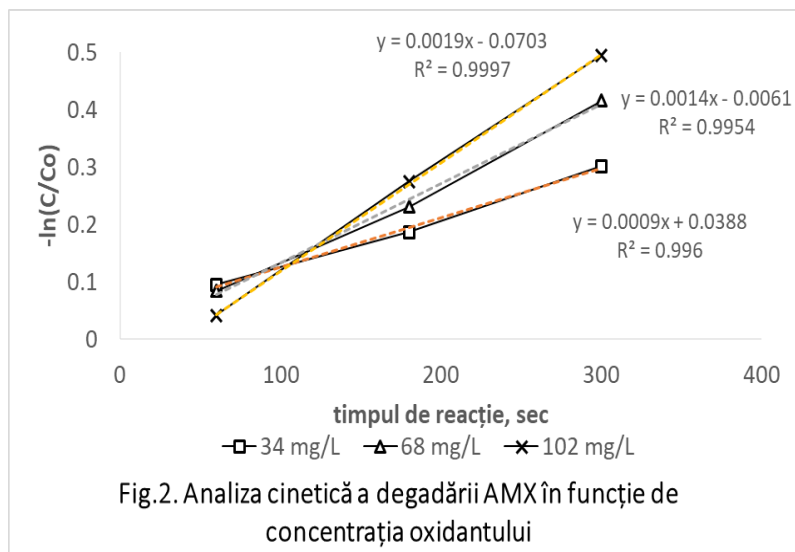
Pentru a studia efectul pH-ului inițial asupra degradării AMX, s-au realizat o serie de experimente în intervalul de pH de la 3,0 până la 5,0, la concentrația AMX de 200 mg/L, oxid de titan – 100 mg/L și concentrația H₂O₂ de 34 mg/L, iar CCO_i fiind de 470 mgO/L. Ca rezultat al cercetărilor de laborator, s-a constatat că valoarea optimă a pH-ului este în intervalul de 3,5-4. Procentul de degradare după 300 sec de iradiere a fost 15; 18; 50 și 26% pentru AMX la pH 3; 3,5; 4 și 5, iar gradul de oxidare/mineralizare a fost de 96-97% pentru tot intervalul studiat. Efectul pH-ului asupra degradării antibioticelor poate fi explicat luându-se în considerare proprietățile atât ale catalizatorului, cât și a amoxicilinei. Pe măsură ce pH-ul crește, sarcina totală de suprafață a TiO₂ se schimbă de la pozitiv (pK_{a1} = 2,6) la negativ (pK_{a2} = 9,0), punctul de încărcare zero fiind la pH de 6,4, la fel, și pentru speciile ionice ale antibioticului, în mediul puternic acid predomină sarcinile pozitive, iar în mediul alcalin AMX este încărcată negativ. La pH acid, atât TiO₂, cât și amoxicilina sunt încărcate pozitiv și, prin urmare, adsorbția pe suprafața TiO₂ este limitată. Însă, comparativ cu mediul alcalin atât degradarea, cât și oxidarea/mineralizarea are loc mai eficient, în medie cu 20% mai mult datorită hidrolizei amoxicilinei. La pH alcalin, atât antibioticul, cât și TiO₂ sunt încărcate negativ și astfel sunt dezvoltate forțe repulsive între catalizator și substrat.

Pentru a observa efectul concentrației fotocatalizatorului asupra degradării AMX, concentrația TiO₂ a fost variată în intervalul 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 și 0,5 g/L la pH optim de 3,8, iar restul parametrilor s-au păstrat constanți. Rezultatele din Figura 1 arată procesul de degradare a AMX în timp, reprezentate prin ecuațiile dreptelor la concentrația dioxidului de titan (IV) de 0,1; 0,2 și 0,3g/L. Procentul de degradare a AMX după 300 sec de iradiere a fost de 29; 26; 16; 13 și 5%, iar gradul de oxidare/mineralizare a fost, în medie, de 96-97%. Însă degradarea antibioticelor a scăzut odată cu creșterea concentrației de TiO₂ în intervalul 0,3-0,5 g/L. Acest lucru poate fi atribuit reducerii penetrării luminii, creșterii dispersiei luminii, aglomerării și sedimentării la o concentrație mai mare de catalizator. Prin urmare, optimizarea dozei de

TiO₂ poate ajuta la reducerea cantității, precum și a costului TiO₂ implicat în degradarea fotocatalitică a AMX. Deși a fost observată o eficiență maximă de oxidare/mineralizare de aproximativ 96% pentru tot intervalul, cinetica de viteză a fost relativ mai mare pentru doza de TiO₂ de 0,1 g/L care a prezentat cea mai mare constantă de viteză (0,001 sec⁻¹), ceea ce poate fi util în special pentru tratarea unor volume relativ mai mari de apă uzată.



Prezența oxidantului H₂O₂ în timpul procesului de oxidare fotocatalitică contribuie la creșterea producției de radicali OH și, prin urmare, mărește rata de degradare și de oxidare/mineralizare. În acest proces, H₂O₂ îndeplinește funcții binare pentru a genera radicali OH. În primul rând, acționează ca acceptor al electronilor fotoexcitați din banda de conducere a semiconductorului (TiO₂) pentru a genera o cantitate mai mare de HO•. Mai mult formează în continuare radicali OH, conform mecanismului de fotooxidare cu oxid de titan și peroxid de hidrogen [2, 4].



Pentru a investiga influența adăugării de H_2O_2 , s-au efectuat o serie de experimente prin modificarea concentrației inițiale de oxidant în intervalul 27-102 mg/L. Figura 2 arată cinetica degradării AMX și se poate observa că la concentrația de 102 mg/L constanta de viteză este cea mai mare, $0,0019 \text{ sec}^{-1}$, însă nu cu mult mai mare decât la concentrația de 68 mg/L ($0,0014 \text{ sec}^{-1}$). Gradul de oxidare/mineralizare este, în medie 98% pe tot intervalul de concentrații, după 5 min de reacție. Valorile CCO după 60 sec au fost de 8,1; 10 și 11,3 mgO/L, iar după 300 sec au scăzut ne semnificativ după cum urmează: 8,1; 9,4; 8,8 și 8,8 mgO/L. Degradarea a crescut odată cu creșterea concentrației de peroxid de hidrogen și a atins cea mai mare valoare la concentrația de H_2O_2 102 mg/L (50%) în intervalul de timp 1-120 min.

Astfel se poate concluziona că în vederea scindării inelului β -lactam cu scopul de a transforma substratul, este necesară oxidarea AMX cu $H_2O_2/TiO_2/UV_{365 \text{ nm}}$ timp de 300 sec la valoarea pH-ului de 3,8, iar ca rezultat al reacțiilor fotocatalitice are loc și mineralizarea organică a

carbonului în CO_2 și H_2O , și transformarea azotului și sulfului din molecula de antibiotic în N_2 , NO_3^- , NH_3^+ și SO_4^{2-} .

Referințe:

1. DE CARVALHA, J.F., DE MORAES, J.E.F. Treatment of simulated industrial pharmaceutical wastewater containing amoxicillin antibiotic via advanced oxidation processes. In: *Environmental Technology*, 2020, [Accesat 29.08.2020]. Disponibil: <https://www.tandfonline.com/loi/tent20>
2. VERMA, M, HARITASH, A.K. Photocatalytic degradation of Amoxicillin in pharmaceutical wastewater: A potential tool to manage residual antibiotics. In: *Environnemental Technologie & Innovation*, 2020, [Accesat 29.08.2020]. Disponibil: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352186420313729>
3. KLAUSON, D., BABKINA, J., STEPANOVA, K., KRICHEVSKAYA, M., PREIS, M. Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin. In: *Catalysis Today*, 2010, 151, pp. 39-45.
4. ELMOLLA, E.S., CHAUDHARI, M. Phtocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ phtocatalysis. In: *Desalination*, 2010, 252, pp. 46-52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.003>

Lucrarea a fost realizată în cadrul Proiectului instituțional 20.8009.5007.27 „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sisteme vitale, tehnologice și de mediu”.