

CZU: 615.33:542.943

DOI: <http://doi.org/10.5281/zenodo.4431794>

STUDIUL CINETICII OXIDĂRII UNOR SULFONAMIDE ÎN SISTEMUL SN-H₂O₂-UV

Tatiana ISAC-GUȚUL, Elena TUTOVAN

Universitatea de Stat din Moldova

Sulfamidele (SN) reprezintă o clasă de antibiotice sintetice bacteriostatice cu un spectru larg, în a căror structură se regăsește grupa funcțională sulfonamidă. Mai mulți derivați ai SN sunt utilizați ca agenți antiprozoși și erbicizi, ca antifunghi și utilizarea lor frecventă duce până la urmă la un impact negativ asupra mediului ambiant. În prezenta lucrare au fost determinate legăturile cinetice ale degradării reprezentanților sulfonamidelor – a ftalilsulfiazolului (FL) și a acetazolamidei (AC) în sistemele SN-hv și SN-H₂O₂-hv. În calitate de sursă de iradiere cu raze UV s-a folosit lampa cu mercur-deuteriu de presiune înaltă «ДРТ–1000». S-a stabilit că gradul de oxidare al sulfonamidelor constituie 60–78% la variația concentrației de la 1·10⁻⁴ mol/L până la 3,75·10⁻⁴ mol/L. Pentru o oxidare mai completă în sistem a fost adăugat H₂O₂ în calitate de oxidant pur din punct de vedere ecologic în concentrații cuprinse între 5·10⁻⁴ și 5·10⁻³ mol/L. Cu mărirea concentrației oxidantului crește și gradul de degradare a substratelor până la 69-88 %. Datele experimentale au permis determinarea vitezei de reacție ca funcție de concentrațiile inițiale ale substanțelor utilizate. Au fost determinate particulele principale intermediare generate în sistem și a fost propus mecanismul procesului de oxidare.

Cuvinte-cheie: AOPs, fotoliză, oxidare, sulfonamide.

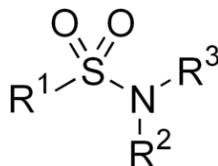
THE STUDY OF THE KINETICS OF SOME SULFONAMIDE OXIDATION IN SN-H₂O₂-UV SYSTEM

Sulfamides (SN) are a class of broad-spectrum synthetic bacteriostatic antibiotics, whose structure includes the sulphonamide functional group. Several SN derivatives are used as antiprozoal agents and herbicides, as antifungals and their frequent use ultimately leads to a negative impact on the environment. The paper deals with the kinetic regularities and degradation of phthalazole (FL) and acetazolamide (AC) as examples of sulphonamides in the SN-hv and SN-H₂O₂-hv systems. The high-pressure mercury-deuterium lamp "ДРТ–1000" was used as a source of UV radiation. It was determined that the degree of oxidation of the sulphonamides at the variation of the concentrations from 1·10⁻⁴ mol/L to 3,75·10⁻⁴ mol/L is between 60-78%. For a more complete oxidation H₂O₂ was added in the system as an oxidant with a concentration range 5·10⁻⁴ - 5·10⁻³ mol/L. As the oxidant concentration increased, the degradation degree of substrate was between 69-88%. The experimental data allowed us to determine the reaction rate as a function of the initial concentrations of the used substances. The principal active particles generated in this system are detected and the mechanism scheme of the oxidation processes is proposed.

Keywords: AOPs, photolysis, oxidation, sulphonamides.

Introducere

Sulfamidele (sulfanilamide sau sulfonamide antibacteriene) antibacteriene sunt derivați ai acidului p-aminobenzen-sulfonic. Acești compuși pot fi considerați a fi derivați substituți la azotul amidic de sulfanilamidă, care este unul dintre primele antimicrobiene descoperite, structura generală fiind prezentată în schema 1.



Schema 1

De la prima aplicare până în prezent mai mult de 150 de sulfamide (SN) și derivați ai acestora au fost utilizate în medicina umană și veterinară [1]. Se consideră un grup de medicamente bacteriostatice, sintetice clasificate de sistemul de clasificare anatomic, terapeutic și chimic ca un grup de medicamente antibacteriene pentru uz de rutină. Mai mulți derivați ai SN sunt utilizați ca agenți antiprozoși și erbicizi, în timp ce complexe SN cu cationii de Ag⁺ și Zn²⁺ sunt utilizați ca antifunghi. Știind că consumul global de antibiotice variază între 10⁵ și 2·10⁵ tone/an, inclusiv 50 - 75% sunt utilizate în medicina veterinară și în creșterea animalelor. În fiecare an în biosferă se introduce mai mult de 2·10⁴ tone de SN, cu proprietăți bacteriostatice [2].

Puține regiuni ale planetei dispun de acces direct la surse de apă potabilă, iar acest lucru se poate agrava din cauza creșterii numărului populației și a dezvoltării industriale. Contaminarea apelor este cauzată de o varietate de procese chimice tehnologice, precum și de o serie largă de domenii ale uzului casnic sau agricol. Gestionarea inadecvată a reziduurilor ce rămân în urma tuturor acestor procese poluează nu doar apele de suprafață, dar și cele subterane, sursele acestora, chiar și solul.

În general, recuperarea efluenților industriali care conțin niveluri scăzute de substanțe organice nu este viabilă din punct de vedere economic. Astfel, de exemplu, eliminarea poluanților prin adsorbția pe cărbune activ necesită intervenții ulterioare pentru a recupera cărbunele. În plus, această metodă nu descompune complet substanțele toxice, doar le transferă dintr-o fază în alta [3]. Substanțele biocide sau care nu sunt biodegradabile reprezintă o amenințare deosebită pentru mediul înconjurător, iar eliminarea lor implică utilizarea metodelor suplimentare.

Cerințele sociale și juridice pentru siguranța mediului din ce în ce mai mult cer ca efluenții evacuați în mediu să aibă un impact negativ minim asupra omului, resurselor naturale și biosferei. Aceste cerințe au accelerat cercetarea spre dezvoltarea metodelor noi de prevenire și control, mai eficiente și mai accesibile.

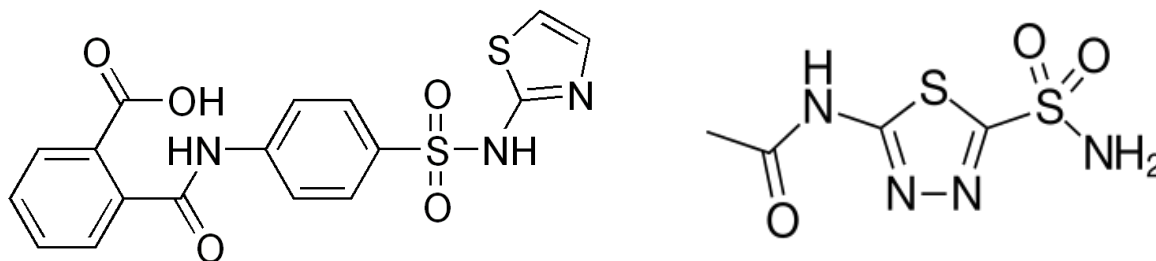
În ultimii 20 de ani a apărut o direcție nouă de oxidare avansată folosind agenți chimici omogeni și eterogeni, printre care se menționează și sistemele Fe(III) (Fe(II))/H₂O₂/hν, care sunt susceptibile să oxideze compușii organici și se consideră procese de oxidare avansată (AOP) [4-6].

În secția Chimie Fizică a USM sistemul Fenton și foto-Fenton au fost utilizate cu succes pentru oxidarea aldehidelor, acizilor organici, coloranților și altor substanțe nocive, inclusiv a unor clase de antibiotice [7].

Pentru a studia procesele de degradare a sulfonamidelor în AOPs, este necesar de a cerceta degradarea fotochimică a acestor medicamente în sisteme mai simple de tipul S-UV, S-H₂O₂-UV. După aceasta studiile ulterioare presupun introducerea altor componente în sistem pentru modelarea apelor reziduale. Aceste investigații necesită determinarea condițiilor optime de degradare, obținerea ecuației pentru viteză ca funcție de concentrația tuturor componentelor sistemului cercetat, elaborarea și selectarea metodologiilor de oxidare și propunerea mecanismului principal de degradare a SN.

Material și metode

Cercetările au avut loc în cadrul Departamentului Chimie al Universității de Stat din Moldova. În cadrul efectuării acestora au fost utilizați următorii reactivi: ftalilsulfiazolul (FL) – comprimate 500 mg, produs de „Darnița” SAP și acetazolamidul-BP (AC) – comprimate 250 mg, producător Balkan Pharmaceuticals SRL. În schema 2 sunt prezentate formulele de structură ale sulfonamidelor utilizate. Toți reactivii utilizați au avut puritatea ppa. Pentru prepararea soluțiilor a fost utilizată apa distilată.



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

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

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

Spectrele în domeniul UV-VIS au fost înregistrate la spectrofotometrele *Agilent technologies CARY 300 UV-Vis* și „CΦ-46”. S-au folosit cuve de cuarț cu grosimea de 1cm (±0,01cm). Pentru înregistrarea valorii pH-ului s-a folosit pH-metrul *ISO LAB, Laborgerate Gmb*.

Rezultate și discuții

Pentru studiul procesului de oxidare a SN nominalizate, inițial au fost determinate maximurile de absorbție a medicamentelor. În acest scop au fost înregistrate spectrele de absorbție a preparatelor în soluție aposă în doemniul UV, din care s-au determinat valorile λ_{\max} pentru fiecare preparat. În Figura 1 sunt prezentate spectrele de absorbție a FL și AC, din care s-a constatat că lungimea de undă (λ) maximă la care absoarbe FL este

de 284 nm, iar AC – de 265 nm. Utilizând legea Buger-Lambert–Beer din dependențele $A = f(C)$ (Fig.2), din panta dreptelor obținute au fost determinate valorile coeficienților molari de extincție pentru fiecare preparat. Determinarea coeficientului molar de extincție pe exemplul FL este prezentată în Tabelul 1.

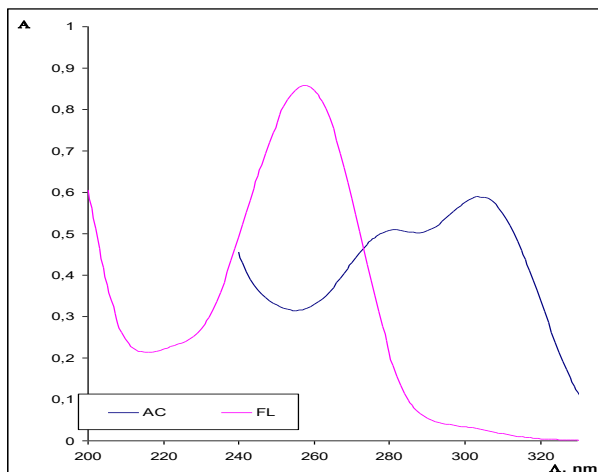


Fig.1. Spectrul electronic de absorbție a [FL]= $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L; [AC]= $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

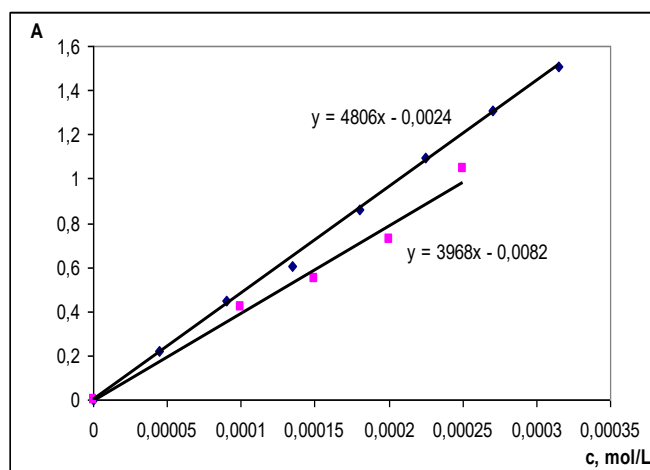


Fig.3. Dependențele $A = f(C)$ pentru soluțiile apoase de FL și AC.

Tabelul 1

Determinarea coeficientului molar de extincție a Ftalazolului

A	C, mol/L	ϵ , L/mol·cm	ϵ_{mediu}
0,422	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$4,22 \cdot 10^3$	$3,98 \cdot 10^3$
0,548	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$3,65 \cdot 10^3$	
0,772	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$3,86 \cdot 10^3$	
1,0445	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$4,18 \cdot 10^3$	

Pentru studiul procesului de degradare a antibioticilor în sistemul SN-UV o probă de 20 ml de soluție de sulfonamidă se introduce în paharul de cuarț și se supune iradierii la $t = 25^{\circ}\text{C}$. La anumite intervale de timp din soluție se preiau probe pentru care se măsoară valorile absorbantelor, ceea ce a permis construirea curbelor cinetice (Fig.3,4).

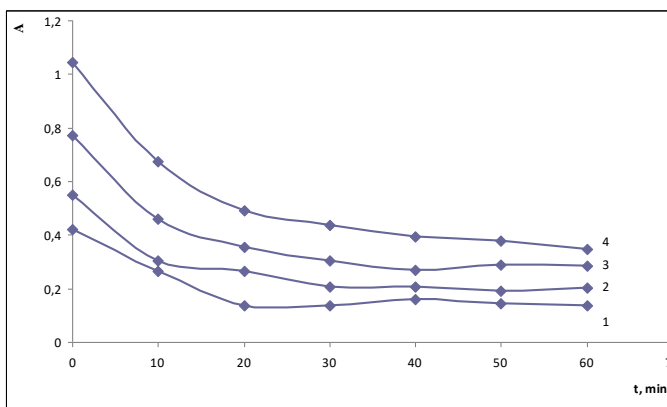


Fig.3. Curbele cinetice de degradare a FT în sistemul FL-hv: [FL]· 10^4 , M: 1–1; 2–1,5; 3–2; 4–2,5.

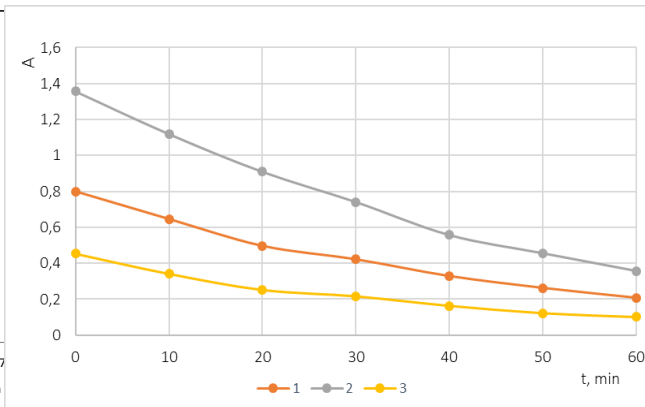


Fig.4. Curbele cinetice de degradare a AC în sistemul AC-hv: [AC]· 10^4 , M: 1–2,5; 2–3,75; 3–1,25.

În cazul AC s-a observat o scădere practic liniară a absorbanței în timp, ceea ce denotă un consum constant al preparatului în timp și indică faptul că ordinul de reacție în raport cu AC este egal cu zero (Tab.2).

Tabelul 2

Dependența absorbantei AC de timp sub influența lampii de presiune înaltă „ДРТ-1000”

t, min	C _M , mol/L		
	1,25·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴	3,75·10 ⁻⁴
0	0,453	0,799	1,356
10	0,341	0,646	1,119
20	0,252	0,497	0,909
30	0,216	0,422	0,741
40	0,163	0,329	0,556
50	0,122	0,263	0,455
60	0,100	0,207	0,356

Din Figura 4 se poate observa că valorile pantei dreptelor respective sunt foarte apropiate, ceea ce duce la concluzia că viteza de reacție nu depinde de concentrația AC. Pentru astfel de reacții viteza este determinată de un factor extern, adică de intensitatea luminii incidente I₀. În cazul FL se observă o dependență neliniară a A=f(t), ceea ce denotă că viteza de reacție depinde de concentrația preparatului dat. În baza datelor obținute s-au calculat valorile gradului de degradare (GD) a preparatelor (în %), care pentru FL variază între 60 și 68%. Concentrația preparatului utilizat a variat între 1·10⁻⁴ și 2,5·10⁻⁴ mol/L. Valorile GD a AC sunt cuprinse între 70 și 78% la variația concentrației de la 1,25·10⁻⁴ până la 3,75·10⁻⁴ mol/L, adică sunt comparabile cu valorile GD obținute în cazul sistemului FL – UV. Cu scăderea concentrației medicamentelor GD crește.

Vitezele inițiale au fost determinate din dependențele W = f(t), utilizând aproximația polinomială cu ajutorul programului Microsoft Excel. Valorile acestora sunt cuprinse între (5,27-13,17)·10⁻⁶ mol/L·min.

Pentru o oxidare mai completă în sistem a fost adăugat H₂O₂ în calitate de oxidant pur din punct de vedere ecologic; concentrația acestuia a variat între 5·10⁻⁴ și 5·10⁻³ mol/L. În prezența peroxidului de hidrogen se observă o oxidare mai intensivă, redată pe exemplul oxidării Ftalazolului în Figura 5.

Din dependențele absorbantei ftalazolului în timp s-a calculat viteza de oxidare a reacției pentru 3 concentrații diferite de H₂O₂. S-a observat că odată cu creșterea concentrației SN crește și viteza de reacție. Vitezele inițiale de reacție în sistemele SN-H₂O₂-UV au fost determinate din dependențele W= f(t), utilizând aproximația polinomială cu ajutorul programului Microsoft Excel (un exemplu este prezentat în Fig.6). Valorile vitezelor de reacție variază în limitele (7,17-11,6) · 10⁻⁶ mol/ L·min.

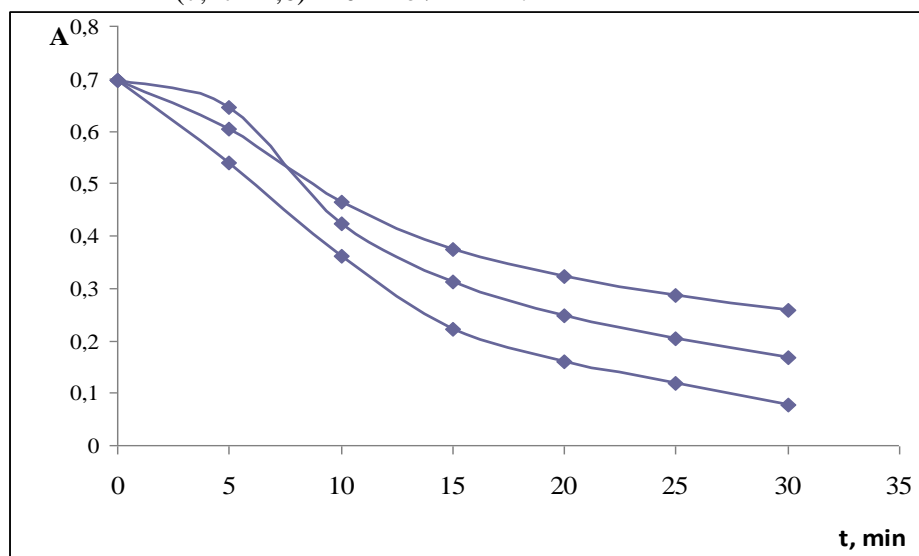


Fig.5. Curbele cinetice de degradare în sistemul FL-H₂O₂-UV: [FL] = 2·10⁻⁴ M;
1 – [H₂O₂] = 1·10⁻³ M; 2 – [H₂O₂] = 2·10⁻³ M; 3 – [H₂O₂] = 3·10⁻³ M.

Pentru fiecare concentrație de oxidant folosită a fost exprimat procentul de FL și AC degradat care este cuprins între 69% și 88%. În prezența oxidantului GD a SN crește odată cu mărirea concentrației H_2O_2 .

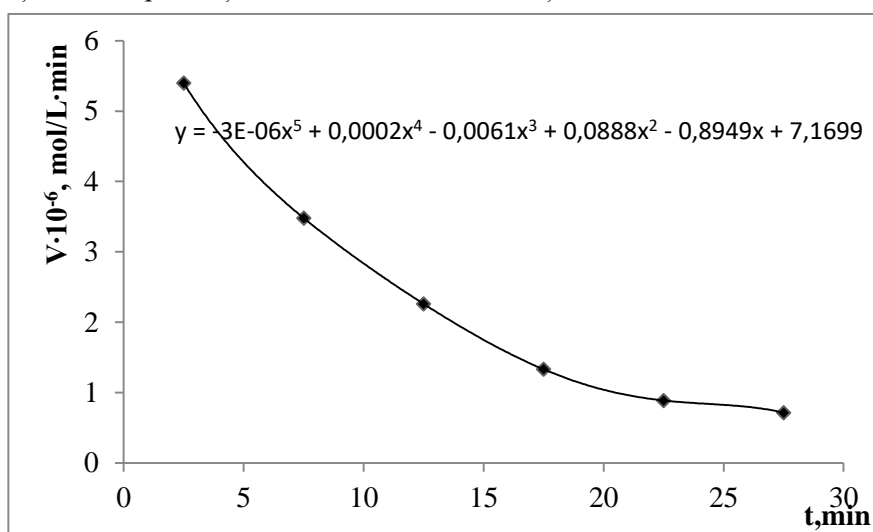


Fig.6. Determinarea vitezei inițiale prin aproximatie polinomială în sistemul FL- H_2O_2 -UV:

$$C(FL) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}; C(H_2O_2) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Ulterior s-a determinat dependența vitezei de reacție de concentrația substratelor și pH-ul soluției în intervalul 2-4. Cu mărirea valorii pH-ului în limitele date viteza inițială de reacție scade neînsemnat.

Ordinile parțiale de reacție în raport cu componenții reacției au fost determinate prin metoda vitezelor inițiale. În acest scop au fost construite dependențele $\lg W_0 = f(\lg[SN]_0)$, $\lg W_0 = f(\lg[H_2O_2]_0)$ și $\lg W_0 = f(\lg[H^+]_0)$ și din panta dreptelor obținute s-au determinat ordinele parțiale de reacție. Astfel, ordinul parțial de reacție în raport cu oxidantul în ambele sisteme studiate variază între 0,42 și 1,01.

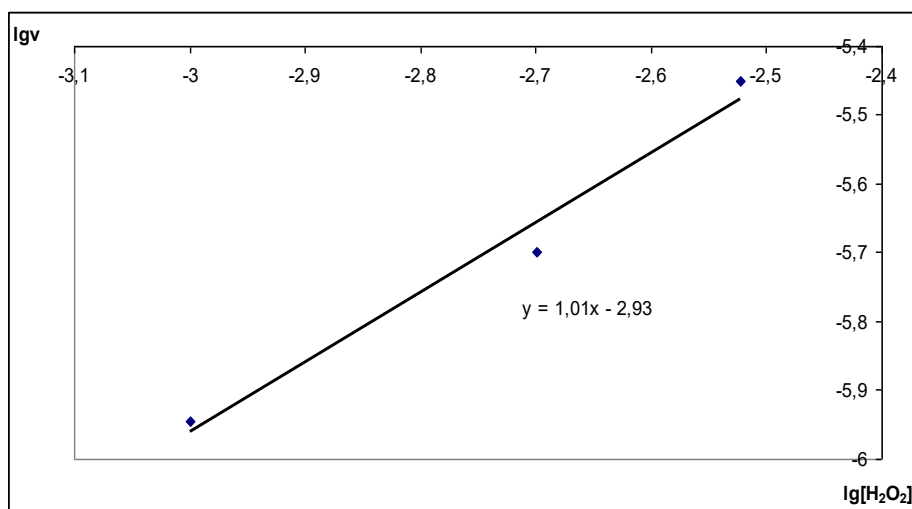


Fig.7. Determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu H_2O_2 în cazul sistemului AC- H_2O_2 -UV.

În mod analog, variind concentrația medicamentului între $1,5 \cdot 10^{-4}$ și $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L au fost determinate ordinele parțiale de reacție în raport cu sulfonamidele utilizate. În baza datelor experimentale obținute și a metodelor de calcul utilizate s-au obținut ecuațiile generale pentru vitezele de reacție ca funcție a tuturor parametrilor sistemului:

$$W = k \frac{[FL]^{0,97} [H_2O_2]^{0,42}}{[H^+]^{0,1}}$$

$$W = k \frac{[AC]^{0,67} [H_2O_2]^{1,01}}{[H^+]^{0,12}}$$

Comparând expresiile pentru viteza de reacție în sistemele SN-H₂O₂-UV, constatăm că impactul oxidantului este mai mare în cazul AC. Iar ordinul de reacție în raport cu substratul variază între 0,67 și 0,97, ceea ce denotă participarea diferitor cantități de molecule de medicament într-o etapă elementară a reacției. Cu ajutorul acceptorului specific al radicalilor OH[•] - N,N – parinitrozodimetilanilinei (PNDMA) în sistemele studiate au fost detectați radicalii hidroxilici. Acest fapt este reflectat de Figura 8 pe exemplul sistemului AC-H₂O₂-hv. Decolorarea PNDMA la adăugarea acestui inhibitor în sistemul examinat denotă interacțiunea sulfonamidei date cu radicalii OH[•] formați în sistem. Adăugarea peroxidului de hidrogen în calitate de oxidant devine o sursă adăugătoare de radicali OH[•], care sunt particulele principale în stare să oxideze medicamentul cercetat.

Analiza datelor obținute ne-a permis să concluzionăm că procesul de fotoliză a medicamentelor în prezența peroxidului de hidrogen constă din următoarele etape:

- $SN + hv \rightarrow S^*$ (starea excitată-leuco-formă)
- $H_2O_2 + hv \rightarrow 2 OH^{\bullet}$
- $SN + OH^{\bullet} \rightarrow \text{Prođuși}$
- $OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$

Putem presupune un mecanism similar de degradare și a substanțelor examinate, etapa principală de gradare fiind interacțiunea sulfonamidelor cu radicalii OH[•]. Diferența poate fi doar în etapele degradării medicamentelor sub influența razelor UV.

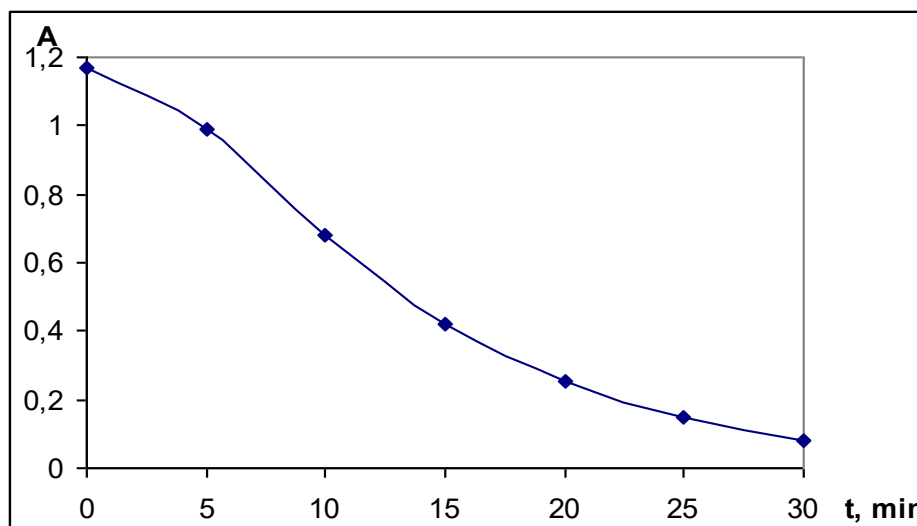


Fig.8. Curba cinetică de degradare a PNDMA în sistemul AC- H₂O₂-UV: [AC] = 1,25·10⁻⁴, M; [H₂O₂] = 1·10⁻³, M; [PNDMA] = 1·10⁻⁴ M.

Concluzii

Comparând expresiile pentru viteza de reacție în sistemele SN-H₂O₂-UV și FQ-H₂O₂-UV [7], constatăm că impactul oxidantului asupra oxidării preparatelor medicale din clasele fluorchinolonelor și sulfonamidelor este practic același. Iar diferența ordinului de reacție în raport cu substratul denotă participarea mai multor molecule de medicament într-o etapă elementară a reacției. Ordinul de reacție în raport cu substratul este diferit și din cauza că concentrația FQ utilizată este aproape cu două ordine de mărime mai mică decât a SN.

Concluzia principală constă în faptul că toate etapele mecanismului cu participarea H₂O₂ sunt practic identice, ceea ce permite să presupunem același mecanism principal de degradare a tuturor substanțelor examinate. Diferența poate fi doar în etapele degradării medicamentelor sub influența razelor UV, ceea ce poate fi determinat doar prin metoda HPLC (Cromatografie de lichide de înaltă performanță).

Referințe:

1. SMITH, A.E., MILWARD, L.J. Thin-layer chromatographic detection of the herbicide asulam in soils and the identification of sulphanilamide as a minor soil degradation product. In: *J. Chromatogr.*, 1983, A. 265, p.378–381.
2. BARAN, W., ADAMEK, E., ZIEMIAŃSKA, J., SOBCZAK, A. Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health. In: *Hazard. Mater.*, 2011, no.196, p.1–15.

3. MATTHEWS, R.W. Photocatalytic oxidation of organic contaminants in water: An aid to environmental preservation. In: *Pure and Applied Chemistry*, 1992, vol.64, no.9, p.1285-1290, ISSN 0033-4545
4. NOGUEIRA, R.F.P., SILVA, M.R.A. Influence of iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. In: *Solar Energy*, 2005, vol.79, no.4, p.384-392, ISSN 0038-092X
5. SUN, J., FENG, J., SHI, S., PI, Y., SONG, M. Degradation of the antibiotic sulfamonomethoxine sodium in aqueous solution by photo-Fenton oxidation. In: *Chines Science Bulletin*, February 2012.
6. BARBUSINSKI, Kr. Fenton Reaction - Controversy Concerning the Chemistry. In: *Ecological Chemistry and Engineering*, 2015, p.347-358.
7. ISAC-GUȚUL, T., TUTOVAN, E. Studiul cineticii oxidării unor antibiotice din clasa fluorchinolonelor în sistemul FQ-H₂O₂-UV. In: *Studia Universitatis Moldaviae. Seria „Științe Reale și ale Naturii“*, 2020, nr.1(131), p.53, ISSN 1814-3237

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului Programului de Stat „Materiale nanostructurate avansate pentru aplicații termoelectrice și senzori“, cifrul 20.80009.5007.02.

Date despre autori:

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

E-mail: t_isac@mail.ru

ORCID: 0000-0003-1448-0722

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

E-mail: elenatutovan@gmail.com

Prezentat la 27.11.2020