

CZU: 544.4/5:615.33:546.22

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.5702320>

DEGRADAREA ANTIBIOTICULUI FTALILSULFATIAZOL ÎN SISTEMUL FOTO-FENTON ÎN SOLUȚII APOASE

Tatiana ISAC-GUȚUL, Elena TUTOVAN, Denis NICA

Universitatea de Stat din Moldova

În lucrare s-a realizat degradarea ftalazolului (FL) ca reprezentant al sulfonamidelor în sistemul foto-Fenton. S-a determinat gradul de degradare (GD) a medicamentului în sistemele FL- H₂O₂-UV și FL-Fe²⁺-H₂O₂-UV. Astfel, în prezența iradierii GD constituie 32-67% la variația concentrației ftalazolului între (9,68·10⁻⁵- 1·10⁻³) mol/L, iar în sistemul FL-H₂O₂-UV constituie 69-88% la variația concentrației oxidantului de la (0,25-1,5)·10⁻³ mol/L. Conform rezultatelor obținute, se observă că GD a preparatului crește considerabil în prezența oxidantului și a catalizatorului.

A fost studiată dependența vitezei de reacție ca funcție de concentrația ionilor de Fe²⁺, oxidantului și a ftalilsulfatiazolului. S-a cercetat cinetica formală de degradare a preparatului dat în sistemul foto-Fenton la diferite rapoarte [H₂O₂]/[Fe²⁺] în intervalul 10:100, raportul optim [H₂O₂]/[Fe²⁺] s-a dovedit a fi 1:80 la pH=4, iar viteza maximă de reacție în sistemul FL-Fe²⁺-H₂O₂-UV se observă la valorile pH-ului între 2 și 4. Datele obținute au permis de a prezenta ecuația pentru viteza procesului ca funcție a tuturor componentelor sistemului în felul următor:

$$W_0 = \chi \frac{[Fe^{2+}]^{0,2} [FL]^{0,68} [H_2O_2]^{0,68}}{[H^+]^{0,16}}$$

Cuvinte-cheie: AOPs, fotoliză, foto-Fenton, cinetică de oxidare, sulfonamide, ftalilsulfatiazol.

DEGRADATION OF THE ANTIBIOTIC PHTALYLSULFATHIAZOLE BY PHOTO-FENTON SYSTEM IN AQUEOUS SOLUTIONS

This paper investigated the degradation of phthalazole (FL) as a representative of sulfonamides in the photo-Fenton system. Authors determined the degree of drug degradation in the FL-H₂O₂-UV and FL-Fe²⁺-H₂O₂-UV systems. Thus, in the presence of irradiation it varies from 32-67% at the concentration of phthalazole between (9,68·10⁻⁵-1·10⁻³) mol/L and in the FL-H₂O₂-UV system it constitutes 69-88% at the variation of the oxidant concentration between (0,25-1,5)·10⁻³ mol / L. According to the results obtained, the degree of the FL degradation increases considerably in the presence of the oxidant and catalyst.

The article studied the dependence of the reaction rate as a function of the concentration of Fe²⁺ ions, oxidant and phthalylsulfathiazole. Formal degradation kinetics of the given drug in the photo-Fenton system was investigated at different ratios [H₂O₂] / [Fe²⁺] in the range 10:100, the optimal ratio [H₂O₂] / [Fe²⁺] was found to be 1:80 at pH = 4, and the maximum reaction rate in the FL-Fe²⁺-H₂O₂-UV system was observed at pH values between 2 and 4. The data obtained allowed to present the equation for the reaction rate of the process as a function of all the components of the system:

$$W_0 = \chi \frac{[Fe^{2+}]^{0,2} [FL]^{0,68} [H_2O_2]^{0,68}}{[H^+]^{0,16}}$$

Keywords: AOPs, photolysis, photo-Fenton, oxidation kinetics, sulfonamides, phthalylsulfathiazole.

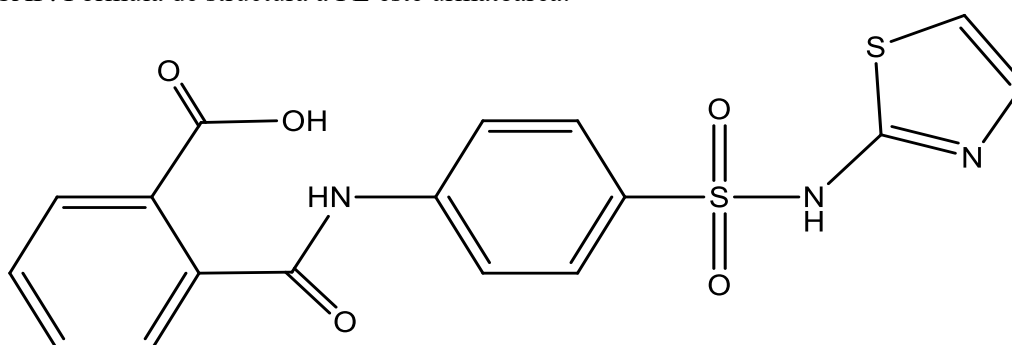
Introducere

Apele reziduale ale industriei farmaceutice sunt puternic poluate de diferite preparate medicinale ce pătrund în sol și în apa de consum curent, fiind o sursă majoră de poluare. Antibioticele sunt administrate atât de oameni, cât și de animale, iar odată eliminate în mediu reprezintă sursa majoră de poluare a acestuia. Stabilitatea chimică mare a inelului heterociclic face ca aceste medicamente să persiste în mediu, cu posibilitatea de a pătrunde în lanțul trofic prin intermediul plantelor. Medicamentele sunt parțial metabolizate, mai mult de 50% din doza ingerată este eliminată fără modificări structurale. Acestea ajung în instalațiile de tratare (purificare) a apelor uzate, unde nu sunt totalmente descompuse, pătrund în apele din mediu. Astfel, procesele de oxidare avansată (AOPs) au demonstrat eficiență în remedierea contaminării apei reziduale ce conține compuși farmaceutici activi. Printre AOPs se menționează reagentul foto-Fenton, care se consideră unul dintre cele

mai ieftine sisteme în tratarea apelor reziduale. Datorită eficienței sistemului Fenton și a metodelor cercetate, utilizarea fierului (care nu este toxic și poate fi eliminat din apele tratate prin diferite metode) și peroxidului de hidrogen (care este un oxidant pur din punct de vedere biologic) oferă posibilitatea de a considera sistemul dat ecologic pur. Utilizarea radiației solare ca sursă de lumină în procesul de reacție mărește gradul de oxidare a poluanților. Reacția Fenton are implicații diferite în biologie, deoarece implică formarea radicalilor liberi de către speciile chimice prezente în mod natural în celulă în condiții *in vivo* [1-7].

Material și metode

Cercetările au fost realizate în cadrul Departamentului Chimie al Universității de Stat din Moldova. În cadrul cercetărilor au fost utilizați următorii reactivi: ftalilsulfatazol (FL) comprimate 500 mg, produs de către „Darnița” SAP. Formula de structură a FL este următoarea:



Pentru prepararea soluțiilor a fost utilizată apa distilată. Timpul de oxidare a FL a fost înregistrat cu ajutorul cronometrului. 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 1 cm ($\pm 0,01$ cm). Pentru înregistrarea valorii pH-ului s-a folosit pH-metrul *ISO LAB, Laborgerate Gmb*.

Rezultate și discuții

Pentru studierea influenței peroxidului de hidrogen asupra degradării ftalazolului sub influența lămpii de presiune înaltă „DPT- 1000” a fost necesar de a estima în prealabil iradierea ftalazolului [8]. Apoi a fost studiată degradarea ftalazolului în sistemele FL- H₂O₂-UV și FL-Fe²⁺-H₂O₂-UV (Fig.1).

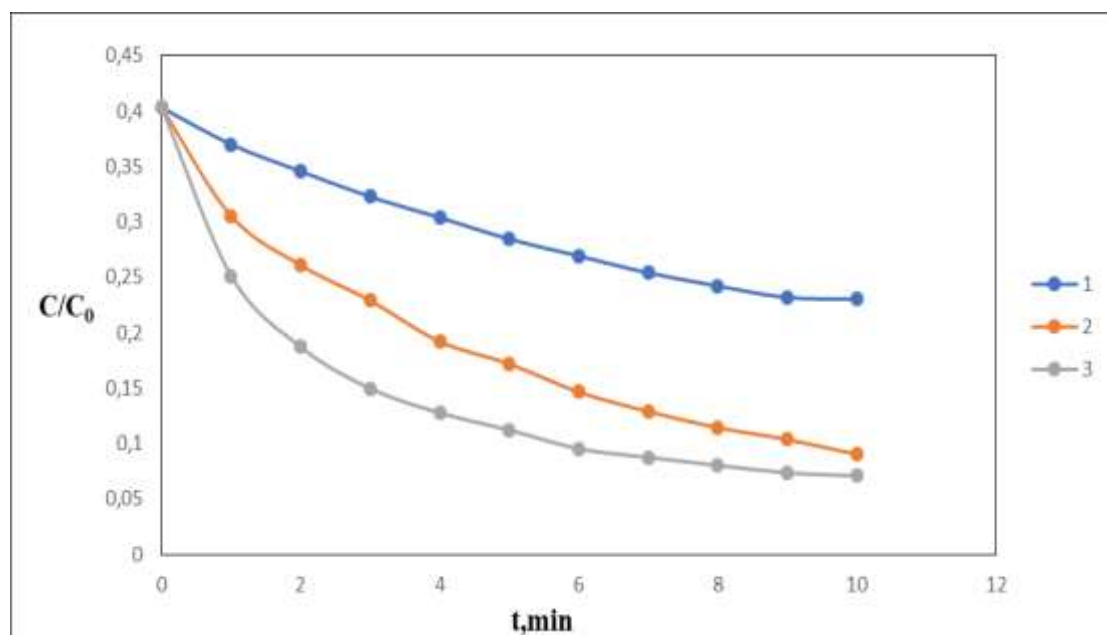


Fig.1. Curbele cinetice de degradare în sistemul FL-Fe(II)-H₂O₂-UV:

1. FL-UV; C(FL) = $3,62 \cdot 10^{-4}$ M;
2. FL- H₂O₂-UV; C(FL) = $3,62 \cdot 10^{-4}$ M; C(H₂O₂) = $1 \cdot 10^{-3}$ M;
3. FL-Fe²⁺- H₂O₂-UV; C(FL) = $3,62 \cdot 10^{-4}$ M; C(H₂O₂) = $1 \cdot 10^{-3}$ M; C(Fe²⁺) = $5 \cdot 10^{-5}$ M; pH=3; $\lambda=284$ nm.

În baza datelor obținute s-a calculat gradul de degradare (GD) a medicamentului, în %:

$$1. \quad C(\text{FL}) = 3,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$(0,322/0,581) \cdot 100\% = 55,42 \%$$

$$\text{GD}: 100 - 55,42 = 44,58\%$$

$$2. \quad C(\text{FL}) = 3,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}; C(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$(0,13/0,461) \cdot 100\% = 28,19\%$$

$$\text{GD}: 100 - 28,19 = 71,81\%$$

$$3. \quad C(\text{FL}) = 3,63 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}; C(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}; C(\text{Fe}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$(0,106/0,461) \cdot 100\% = 22,99\%$$

$$\text{GD}: 100 - 22,99 = 77,01\%$$

Astfel, s-a constatat că gradul de degradare a preparatului FL în prezența iradierii constituie 32-67% la variația concentrației ftalazolului între $9,68 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ și $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Iar în sistemul FL-H₂O₂-UV constituie 69-88%, la variația concentrației oxidantului de la $0,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ până la $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Conform rezultatelor obținute, se observă că gradul de degradare a preparatului în prezența oxidantului, precum și a catalizatorului crește considerabil față de sistemul FL-UV. Comparând sistemul foto-Fenton cu sistemul FL-H₂O₂-UV observăm că în sistemul din urmă degradarea aceleiași cantități de FL are loc în 4 minute. În urma analizei rezultatelor obținute putem concluziona că degradarea FL în ambele sisteme are loc în 10 minute atât în prezența, cât și în absența ionilor de Fe²⁺.

Apoi a fost studiat procesul de degradare a FL în sistemul foto-Fenton la diferite rapoarte H₂O₂/ Fe²⁺ cuprinse între 1:10 și 1:200, la pH=4. În baza curbelor cinetice prezentate în Figura 2 putem spune că în condițiile date raportul optim este 1:80 și reacția practic se termină în 10 minute; la fel, se observă că 50% de FL degradează doar peste 2 minute.

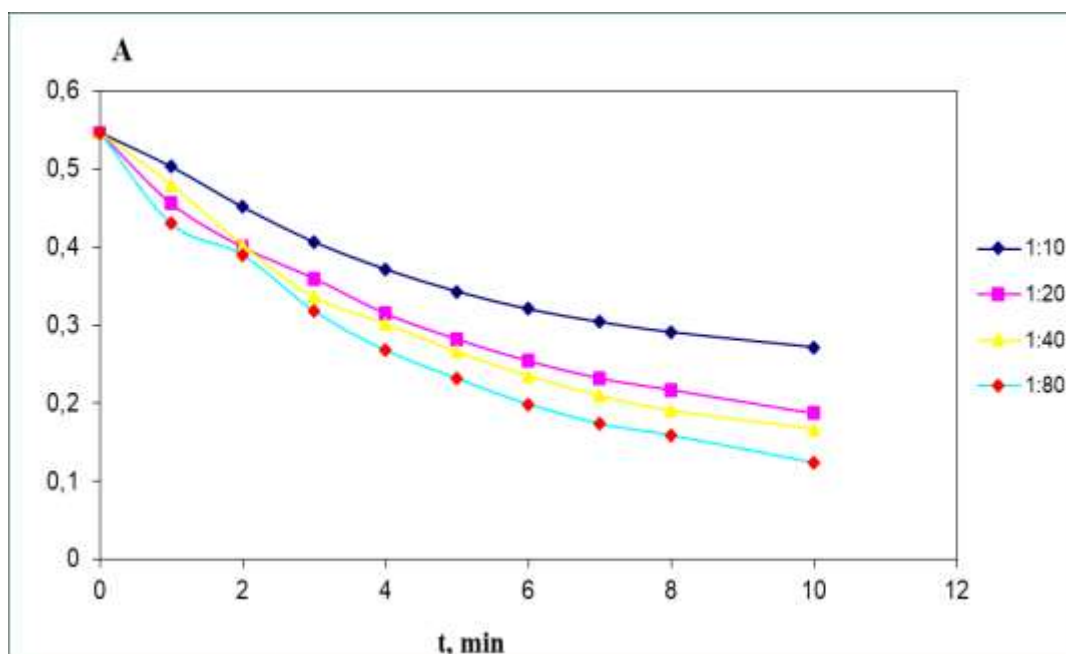


Fig.2. Curbele cinetice de degradare în sistemul FL-Fe(II)-H₂O₂-UV:
 $C(\text{FL}) = 3,62 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $C(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $C(\text{Fe}^{2+}) = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; pH=4; $\lambda=284 \text{ nm}$.

A fost studiată dependența vitezei de reacție ca funcție de concentrația ionilor de Fe²⁺, oxidantului și a ftalilsulfatazazolului. Pentru determinarea ordinului parțial de reacție în raport cu oxidantul a fost realizată degradarea FL în sistemul foto-Fenton la diferite concentrații ale oxidantului între $(0,5-2) \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Curbele

cinetice sunt prezentate în Figura 3. În baza curbelor cinetice au fost obținute dependențele grafice ale vitezelor de degradare în funcție de timp (Fig.4). La extrapolarea curbelor date cu ajutorul aproximației polinomiale menționate au fost obținute valorile vitezelor inițiale, în baza cărora s-a construit dependența liniară $\lg W_0 = f(\lg[H_2O_2]_0)$ (Fig.5). Din tangenta unghiului de înclinație am obținut valoarea ordinului parțial de reacție în raport cu H_2O_2 , $n_{H_2O_2} = 0,68$.

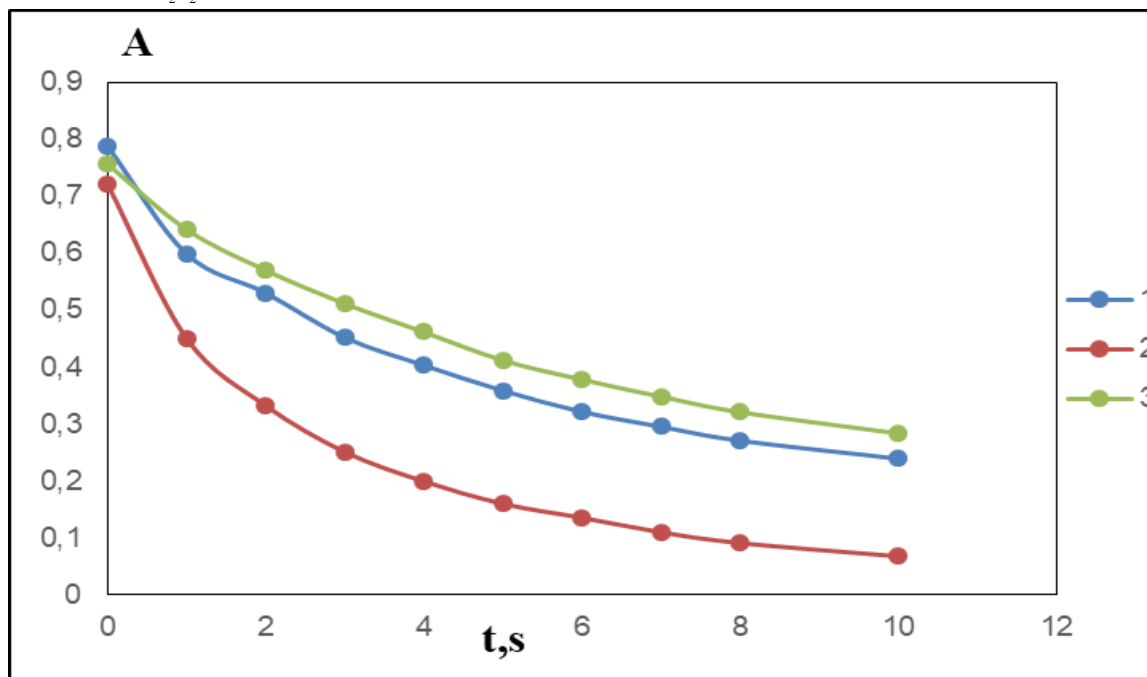


Fig.3. Curbele cinetice de degradare în sistemul FL-Fe(II)-H₂O₂-UV: C(FL) = $6,2 \cdot 10^{-5}$ M; $[H_2O_2] \cdot 10^3$, M: 1-1 ; 2-2; 3-0,5; C(Fe²⁺) = $2,5 \cdot 10^{-5}$ M; pH=3; $\lambda=284$ nm.

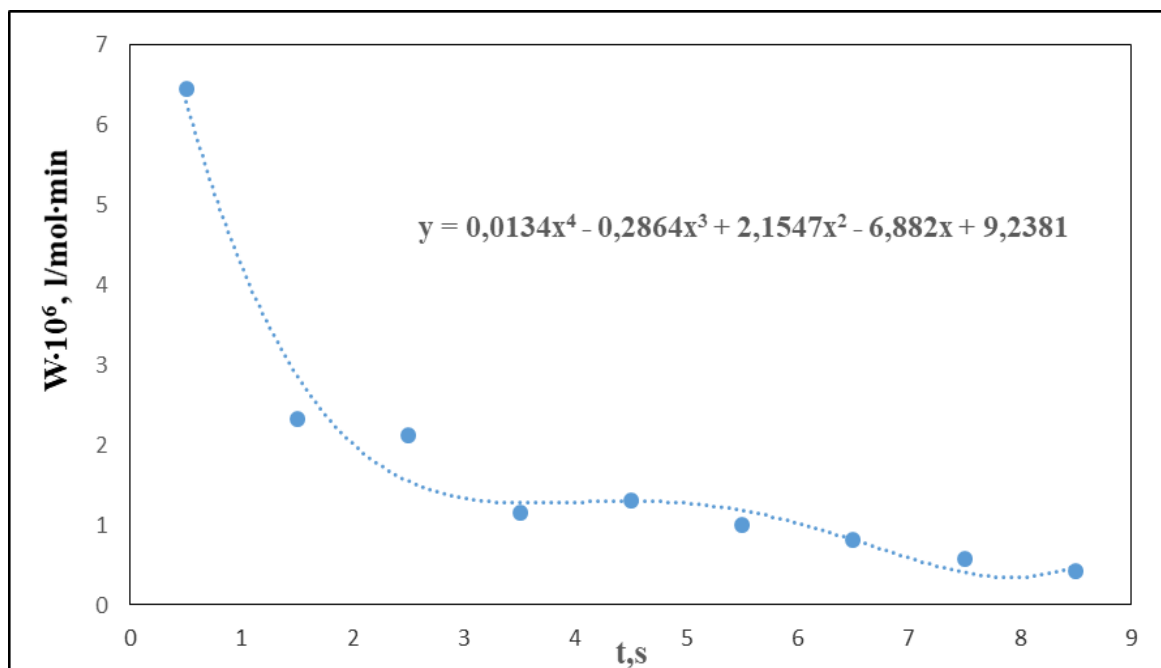


Fig.4. Determinarea vitezei inițiale prin aproximație polinomială în sistemul FL-Fe²⁺-H₂O₂-UV: C(FL) = $6,2 \cdot 10^{-5}$ M; C(Fe²⁺) = $5 \cdot 10^{-6}$ M; C(H₂O₂) = $2 \cdot 10^{-3}$ M; pH=3; $\lambda=284$ nm.

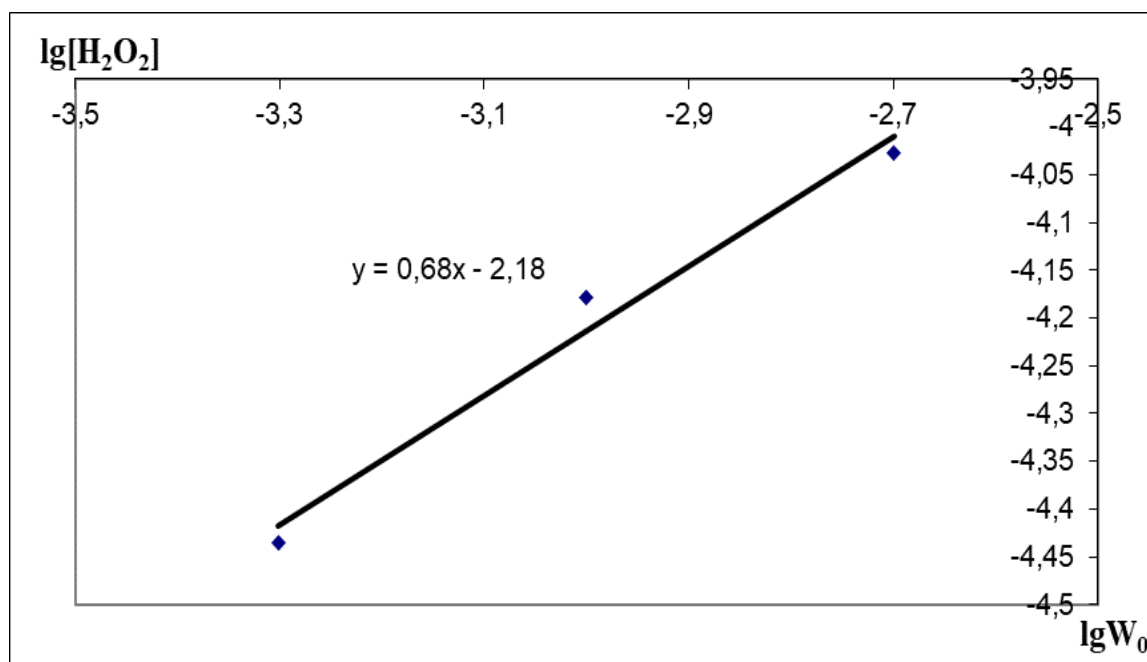


Fig.5. Determinarea ordinului de reacție în raport cu H_2O_2 .

În rezultatul cercetării dependenței vitezei de reacție de concentrația medicamentului au fost obținute curbele cinetice reprezentate în Figura 6. În mod similar au fost determinate vitezele inițiale și ordinul parțial de reacție în raport cu FL, $n_{FL} = 0,68$ (Fig.7). În mod asemănător s-au obținut curbele cinetice de degradare a FL în dependență de concentrația ionilor Fe^{2+} , din care s-au determinat vitezele inițiale de reacție, valorile cărora sunt cuprinse între $(9,23-14,2) \cdot 10^{-5}$ mol/L·s. În baza datelor obținute a fost calculat ordinul parțial de reacție în raport cu catalizatorul (Fig.8) – $n_{Fe^{2+}} = 0,2$. S-a observat că în domeniul dat de concentrații viteza de reacție mai puțin depinde de concentrația componentului dat.

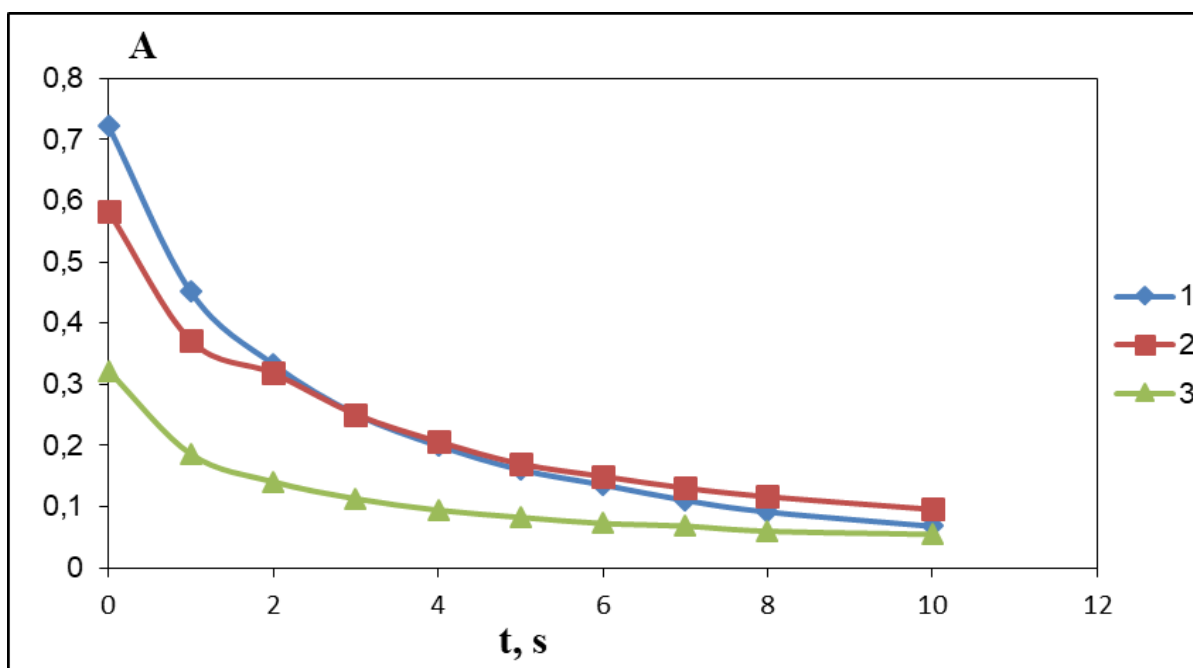


Fig.6. Curbele cinetice de degradare în sistemul FL-Fe(II)- H_2O_2 -UV:
 $[FL] \cdot 10^5$, M: 1–2,48 ; 2–4,96 ; 3–6,19; $C(H_2O_2) = 2 \cdot 10^{-3}$ M; $C(Fe^{2+}) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M; pH=3; $\lambda=284$ nm.

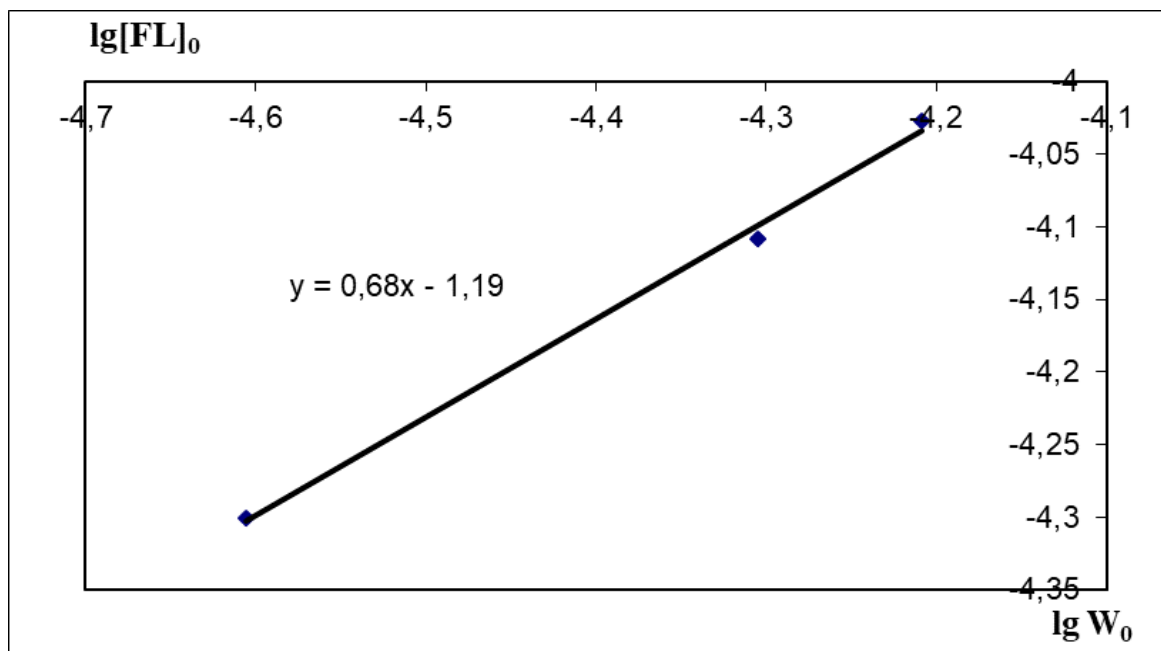
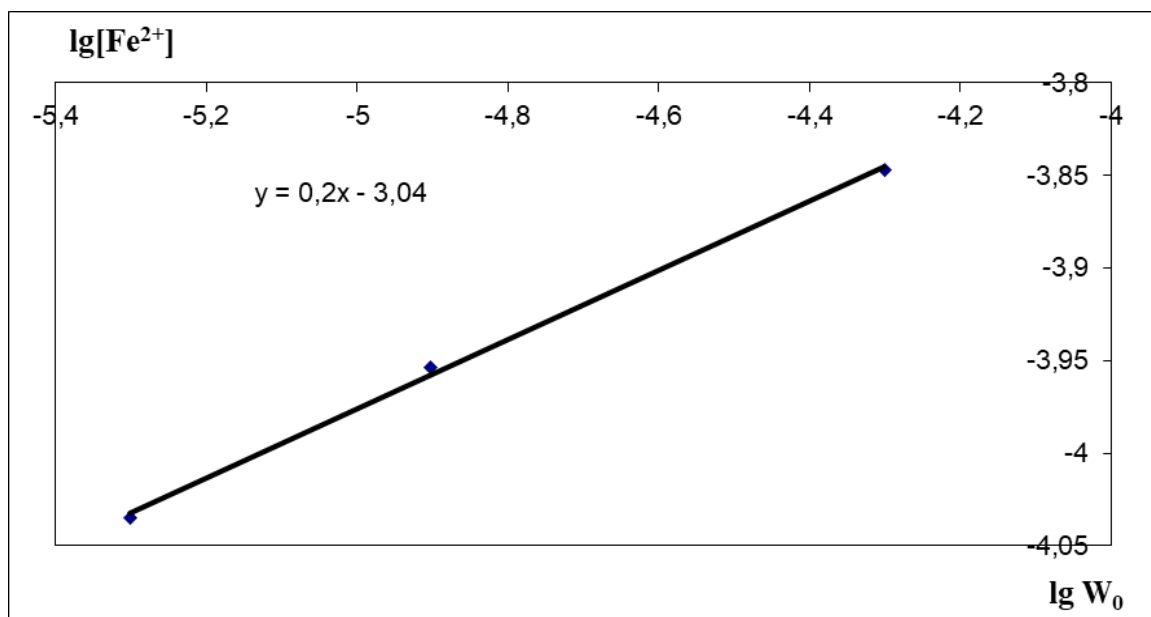


Fig.7. Determinarea ordinului de reacție în raport cu FL.

Fig.8. Determinarea ordinului de reacție în raport cu Fe^{2+} .

Apoi s-a studiat dependența vitezei de reacție de valoarea pH-ului în limitele 2-4. Eficiența procesului de oxidare în sistemul foto-Fenton depinde puternic de valoarea pH-ului în mediul de reacție și de raportul concentrațiilor H_2O_2/Fe^{2+} . Conform surselor bibliografice, pH-ul optimal în sistemul Fenton variază în limitele 2-4, deoarece la acest pH hidroxocompușii Fe(III) sunt solubili, iar ionii $Fe(OH^+)$ au activitate fotochimică maximă. La pH mai mare ca 3 scade potențialul redox al radicalilor $OH\cdot$ și se formează particulele coloidale $FeOOH$, care la fel sunt mai puțin active. În privința raportului optim H_2O_2/Fe^{2+} nu există o opinie unică, în diferite surse bibliografice se menționează diferite valori ale acestui raport în dependență de condițiile de efectuare a experimentului. Generalizând datele experimentale, putem concluziona că acest raport variază între 0,5 și 200. Din Figura 9 se observă că la toate valorile pH-ului cuprinse între 2 și 3 degradarea ftalazolului are loc, ceea ce confirmă datele bibliografice. Însă, pentru evitarea formării hidroxocompușilor noi ne-am limitat la pH-ul 3. În baza curbelor cinetice au fost construite dependențele vitezei de reacție de $W=f(t)$, din

care, cu ajutorul aproximației polinomiale în programul Microsoft Excel, au fost determinate vitezele inițiale cuprinse între $(1,64-2,32) \cdot 10^{-5}$ mol/L·s. S-a calculat ordinul parțial de reacție în raport cu ionii H^+ : $n_{H^+} = 0,16$.

Concluzii

S-au determinat condițiile optime de oxidare în sistemul foto-Fenton și s-a stabilit că raportul optim $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ este de 80:1 la pH=4, iar valorile optime ale pH-ului sunt cuprinse între 2 și 4.

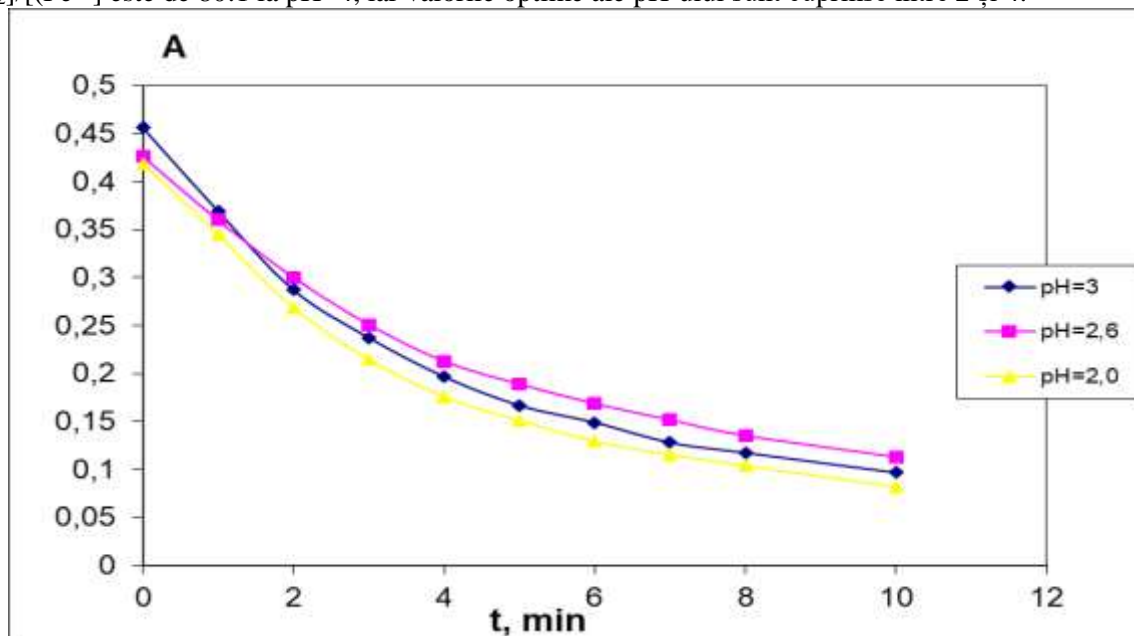
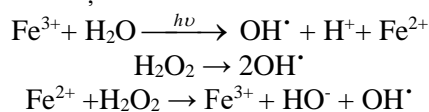


Fig.9. Curbele cinetice de degradare în sistemul FL-Fe(II)-H₂O₂-UV:
C(FL) = $3,62 \cdot 10^{-4}$ M; C(H₂O₂) = $2 \cdot 10^{-3}$ M; C(Fe²⁺) = $2,5 \cdot 10^{-5}$ M; $\lambda = 284$ nm.

Datele obținute au permis a prezenta ecuația pentru viteza procesului ca funcție a tuturor componentilor sistemului în felul următor:

$$W_0 = \chi \frac{[Fe^{2+}]^{0,2} [FL]^{0,68} [H_2O_2]^{0,68}}{[H^+]^{0,16}}$$

Combinarea H₂O₂ cu ionii de Fe²⁺ și cu iradierea UV mărește viteza de degradare a poluanților organici din cauza generării radicalilor OH în 3 reacții:



Analiza rezultatelor efectuate ne permite să concluzionăm că procesul de fotoliză a preparatului în sistemul foto-Fenton este constituit din următoarele etape:

- 1) $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^\cdot + OH^\cdot$
- 2) $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HOO^\cdot$
- 3) $Fe^{2+} + OH^\cdot \rightarrow Fe^{3+} + HO^\cdot$
- 4) $HO^\cdot + H_2O_2 \rightarrow HOO^\cdot + H_2O$
- 5) $Fe^{2+} + HOO^\cdot \rightarrow Fe^{3+} + HOO^\cdot$
- 6) $Fe^{3+} + HOO^\cdot \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$
- 7) $Fe^{3+} + O_2 \rightarrow Fe^{2+} + O_2$
- 8) $2 OH^\cdot \rightarrow H_2O_2$
- 9) $FL + OH^\cdot \rightarrow \text{Prod. de oxidare}$
- 10) $FL + h\nu \rightarrow FL^*$
- 11) $H_2O_2 \rightarrow 2 OH^\cdot$
- 12) $Fe^{3+} + H_2O \xrightarrow{h\nu} OH^\cdot + H^+ + Fe^{2+}$

Referințe:

1. HRUSKA, K., FRANEK, M. Sulfonamides in the environment: a review and a case report. In: *Veterinari Medicina*, 2012, no.57, p.1-35. [Disponibil: DOI:10.17221/4969-VETMED [Accesat: 01.01.2021].
2. SONG, D. et al. Acidic permanganate oxidation of sulfamethoxazole by stepwise electron-proton transfer. In: *Chemosphere*, 2019. Disponibil: <https://www.journals.elsevier.com/chemosphere> [Accesat 01.03.2021]
3. YANG, Ji-F. et al. Sulfadiazine oxidation by permanganate: Kinetics, mechanistic investigation and toxicity evaluation. In: *Chemical Engineering Journal*, 2018. Disponibil: <https://www.journals.elsevier.com/chemical-engineering-journal> [Accesat: 02.04.2021].
4. PRAVEEN, N. et al. Kinetics and Oxidation of Fluoroquinolone Antibacterial Agent, Norfloxacin, by Alkaline Permanganate: A Mechanistic Study. In: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, no.48 (5), p.2548–2555. Disponibil: DOI:10.1021/ie801633t
5. KOVAKS, K.A. et al. Revising the Mechanism of the Permanganate s Oxalate Reaction. In: *J. Phys. Chem. A.*, 2004, vol.108 (50) p.11026-11031. Disponibil: DOI:10.1021/jp047061u [Accesat: 06.04.2021]
6. ГЕРИНОВИЧ, А.Д. и др. Очистка природных вод от фармацевтических препаратов методом окисления. В: *Вестник Брестского государственного технического университета*, 2012, №2, с.21-27. Disponibil: https://www.bstu.by/uploads/vestnik/2/2012_2_gurinovich_a.d.,_zhitenyov_b.n.,_voronovich_n.v._ochistka_prirodnux_vod_ot_farmaceuticheskix_preparatov_metodom_okisleniya.pdf [Accesat: 10.04.2021]
7. TAICHENG A. et al. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water https. In: *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. Disponibil: ISSN: 0926-3373 [Accesat: 04.04.2021]
8. ISAC-GUȚUL, T., TUTOVAN, E. Studiul oxidării unor sulfonamide în sistemul SN-H2O2-UV. În: *Studia Universitatis Moldaviae*. Seria „Științe Reale și ale Naturii”, 2020, nr.6(136), p.150-156. Disponibil: ISSN ISSN 1814-3237

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Programului de Stat 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@mai.ru

ORCID: 0000-0003-1448-0722

Denis NICA, doctor habilitat, profesor universitar, Facultatea de Fizică și Inginerie, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: dlnika@yahoo.com

ORCID: 0000-0002-3082-3118

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

E-mail: elenatutovan@gmail.com

ORCID: 0000-0002-1731-4992

Prezentat la 27.10.2021