

CZU: 542.943:615.33:546.22

[https://doi.org/10.59295/sum1\(171\)2023_25](https://doi.org/10.59295/sum1(171)2023_25)

DETERMINAREA CONSTANTELOR DE VITEZĂ K_{OH+S} CU UNELE ANTIBIOTICE PRIN METODA ACCEPTORILOR CONCURENȚI

Tatiana ISAC-GUȚUL, Elena TUTOVAN, Denis NICA

Universitatea de Stat din Moldova

Procesele de oxidare avansată (AOP) sunt utilizate pe scară largă pentru degradarea antibioticilor și altor micropoluanti din apele superficiale și reziduale. Gradul de degradare a unui medicament de către un AOP poate fi prezis reeșind din valoarea constantei de viteză de interacțiune a radicalilor hidroxilici cu substratul corespunzător - k_{OH+S} și, de asemenea, în baza altor proprietăți fizico-chimice care însoțesc procesul de degradare. Prin urmare, acești factori sunt importanți pentru proiectarea schemelor tehnologice de tratare a apei poluate. Mai mult ca atât, un substrat cu valoarea k_{OH+S} cunoscută poate fi utilizat pentru a evalua aplicabilitatea și eficiența AOP și elucidarea cineticii și mecanismului de degradare a poluantului dat.

În lucrarea dată s-a urmărit viteza de oxidare a N,N-dimetil-p-nitrozoanilinei (PNDMA) în procesul de fotoliză a peroxidului de hidrogen în apă distilată și în apă poluată - soluții apoase care conțin diferite cantități ai unor sulfonamide (acetazolamidă (AC) și ftalilsulfatiazol (FL)) și fluorchinolone (moxifloxacină (MOX) și ciprofloxacina (CPF)) în sistemul UV - H₂O₂. Concentrația medicamentelor a variat între 2,5 mg/L și 25 mg/L. În calitate de sursă de iradiere s-a utilizat lampa cu vapori de mercuri de înaltă presiune „ДРТ-1000”. Folosind metoda acceptorilor concurenți în baza curbelor cinetice, au fost determinate constantele de interacțiune a radicalilor $\cdot OH$ cu medicamentele menționate: $k_{OH+AC} = 8.5 \times 10^9$ L/mol \times s; $k_{OH+FL} = 8.5 \times 10^9$ L/mol \times s; $k_{OH+MOX} = 1.42 \times 10^9$ L/mol \times s.; $k_{OH+CPF} = 6.3 \times 10^9$ L/mol \times s. A fost calculată capacitatea de inhibiție a apelor naturale $\Sigma k_i[S_i]$ în procesul de autopurificare în istemele-model utilizate. Valorile calculate ale constantelor respective variază între $(5.4-17.7) \times 10^6$ s⁻¹.

Cuvinte-cheie: AOP, fotoliză, UV/H₂O₂, constantele de interacțiune cu radicalii $\cdot OH$, inhibitor specific.

THE RATE CONSTANTS K_{OH+S} WITH SOME ANTIBIOTICS DETERMINATION BY THE COMPETITIVE INHIBITORS METHOD

Advanced oxidation processes (AOP) are widely used for the degradation of antibiotics and other micropollutants in surface and waste waters. The degree of degradation of a drug by an AOP can be predicted from the rate constant of the interaction of hydroxyl radicals with the substrate - k_{OH+S} value, as well as from other physicochemical properties accompanying the degradation processes, and therefore these factors are important for the design of technological schemes of treatment of polluted water. Moreover, a substrate with k_{OH+S} value known can be used to evaluate the applicability and efficiency of AOP and elucidate the kinetics and degradation mechanism of the given pollutant.

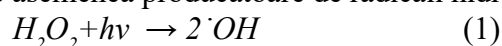
In this work, the rate of the oxidation of N,N-Dimethyl-p-nitrosoaniline (PNDMA) during the photolysis of hydrogen peroxide in distilled water and in the presence of different amounts of polluted water (aqueous solutions containing sulfonamides - acetazolamide (AC) and phthalylsulfathiazole (FL), fluoroquinolones - moxifloxacin (MOX) and ciprofloxacin (CPF) as pollutants) in the UV - H₂O₂ systems was studied. The concentration of the drugs varied between 2.5 mg/L and 25 mg/L. The „ДРТ-1000” high-pressure mercury vapor lamp as the irradiation source was used. Using competitive acceptors method and based on the kinetic curves, the interaction constants of $\cdot OH$ radicals with the mentioned drugs were determined: $k_{OH+AC} = 8.5 \times 10^9$ L/mol \times s; $k_{OH+FL} = 8.5 \times 10^9$ L/mol \times s; $k_{OH+MOX} = 1.42 \times 10^9$ L/mol \times s; $k_{OH+CPF} = 6.3 \times 10^9$ L/mol \times s and the inhibiting capacity of natural waters $\Sigma k_i[S_i]$ in the self-purification process in the model systems used. The calculated values of the respective constants are varies between $(5.4-17.7) \times 10^6$ s⁻¹.

Keywords: AOP, photolysis, UV/H₂O₂ process, $\cdot OH$ radicals rate constants, specific inhibitors.

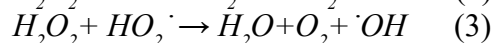
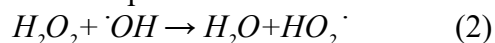
Introducere

În ultimele decenii, comunitatea științifică a fost implicată în cercetarea noilor tipuri de contaminanți considerați drept contaminanți de îngrijorare emergentă (CEC - „contaminants of emerging concern”), un termen general care acoperă o clasă largă de compuși chimici de diferite tipuri: produse farmaceutice (medicamente, hormoni), pesticide și produse de îngrijire personală și de curățare pentru uz casnic, retardanți

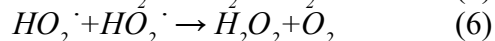
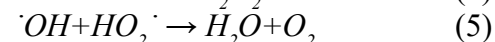
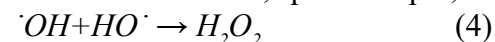
de flacără, produse de îngrijire a gazonului și produse agricole care au fost găsiți frecvent în întreaga lume în efluenții apelor uzate, apele de suprafață și apele subterane [1-3]. Nocivitatea CEC, chiar și la concentrații mici, precum și proprietatea lor de bioacumulare și persistență, le face extrem de periculoase pentru sănătatea umană. Apele reziduale ale industriei farmaceutice sunt puternic poluate de diferite preparate medicinale, care pot nimeri în sol și apă, fiind o sursă puternică de poluare. Procesele de oxidare avansată (AOP) sunt utilizate cu succes pentru degradarea antibioticilor și altor micropoluanti în sisteme-model, apele naturale și reziduale. Gradul de degradare a unui medicament de către un AOP poate fi prezis reeșind atât din valoarea k_{OH+S} cât din studiul cineticii reacției de degradare, și, prin urmare, reprezintă un factor important pentru alegerea metodei potrivite de generare a radicalilor $\cdot OH$, selectarea și proiectarea schemelor tehnologice de tratare a apei poluate. Se cunoaște că radicalii hidroxilici sunt oxidanți foarte puternici, cu un potențial de oxidare de 2,8 V care reacționează cu majoritatea compușilor organici deoarece sunt oxidanți neselectivi [4]. În bibliografie sunt prezentate multiple exemple care demonstrează că radicalii $\cdot OH$ reacționează cu majoritatea fragmentelor organice. Acești radicali sunt responsabili pentru peroxidarea lipidelor și stresul oxidativ *in vivo* [5]. Generarea radicalilor $\cdot OH$ în sistemele AOP poate avea loc în instalații inzestrate cu lămpi de iradiere cu raze UV. Acestea paralel cu generarea speciilor reactive, au un aport major în degradarea micropoluantilor. Degradarea substanțelor organice variază în funcție de tipul lămpii UV, datorită diferenței dintre lungimile de undă de emisie ale acestora. Cele mai frecvent utilizate sunt lămpile UV pe bază de mercur, care pot fi monocromatice (lămpi de presiune joasă care emit lumină cu lungimea de undă 254 nm) sau policromatice (lămpi de presiune medie care emit lumină de lungimi de undă în intervalul 200 - 400 nm) [6]. Fotoliza H_2O_2 de asemenea producătoare de radicali hidroxilici, este un proces dependent de pH și are loc conform reacției;



În urma iradierii, moleculele de peroxid de hidrogen formează radicalii $\cdot OH$. Această descompunere este atribuită mecanismului Haber-Weiss, care este inițiat prin scindarea legăturii O-O. Generarea ulterioară de radicali din punct de vedere chimic este inițiată de următoarele reacții:



Însă în unele cazuri, spre exemplu, la un exces de peroxid de hidrogen au loc următoarele reacții:



Coeфициentul molar de absorbție al H_2O_2 la 254 nm este egal cu $18,6 \text{ L} \times \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. De regulă reacția de interacțiune a micropoluantului cu radicalii hidroxilici se supune cineticii de ordinul doi și reprezintă un bun indicator al susceptibilității micropoluantului la oxidarea de către radicalii hidroxilici, iar în majoritatea AOP-urilor contribuie la generarea radicalilor $\cdot OH$. Constantele de viteză de interacțiune a micropoluantilor cu radicalii hidroxilici pot fi determinate prin diferite metode [7], însă una dintre cele mai accesibile este metoda inhibitorilor specifici.

Metode și materiale aplicate

Cercetările au fost realizate în cadrul Departamentului Chimie al Universității de Stat din Moldova. În studiu au fost utilizați următorii reactivi: H_2O_2 (35%), H_2SO_4 (fixanal), PNDMA (97% Sigma -Aldrich); **Moxifloxacină** (acid 1-Ciclopropil-6-fluoro-7-((4aS,7aS)-hexahidro-1H-pirolo[3,4-piridin-6(2H)-il]-8-metoxi-4-oxo-1,4-dihidrochino line-3-carboxilic); **Ciprofloxacina** (CPF -acidul 1-ciclopropil-6-fluoro-1,4-dihidro-4-oxo-7-(1-piperazil)-3-hinolinocarboxilic produsă de ÎM „RNP Pharmaceuticals”); **Acetazolamidă** (AC- N-(5-sulfamil-1,3,4-tiadiazol-2-il)acetamidei) – comprimate 250 mg producător Balkan Pharmaceuticals SRL; **Ftalilsulfatiazol** (FL- Acidul 2-[[4-(1,3-tiazol-2-ilsulfamoil)fenil]carbamoil]benzoic) comprimate 500 mg, produs de către „Darnița” SAP. Aceste preparate sunt frecvent prescrise pentru tratarea diferitor infecții bacteriene cu spectru larg de... Formulele de structură ale antibioticilor și rezultatele studiilor de degradare a acestora sub influența razelor UV sunt prezentate în lucrările [8-9].

Pentru prepararea soluțiilor a fost utilizată apa distilată. Spectrele în domeniul UV-VIS au fost înregistrate la spectrofotometrele *Agilent technologies CARY 300 UV-Vis* și „CФ-46”. S-au folosit cuve de cuarț de grosime 1 cm ($\pm 0,01$ cm). Pentru înregistrarea valorii pH-ului s-a folosit pH-metrul ISO LAB, *Laborgerate Gmb*.

Ca sursă de iradiere s-a folosit lampa cu vapori de mercur de înaltă presiune „DPT - 1000”, spectrul de emisie a căreia este caracterizat prin lungimile de undă principale: 366 nm, 435,8 nm, 546,1 nm, 578 nm. Intensitatea de iradiere la distanța de un metru de la suprafața lămpii este de 2800 mV/cm². În tabelul 1 este prezentată repartizarea intensității iradierii în dependență de lungimea de undă.

Tabelul 1. Intensitatea iradierii lămpii cu vapori de mercur de înaltă presiune „DPT -1000” la diferite lungimi de undă.

l, nm	< 280	280-315	315-400	400-700
Intensitatea iradierii, mV/cm ²	420	620	530	1246

Rezultate și discuții

Pentru determinarea constantei de viteză de interacțiune a substanțelor menționate cu radicalii hidroxilici s-a folosit metoda acceptorilor concurenți. Metoda acceptorilor concurenți se folosește pentru determinarea constantelor de interacțiune a radicalilor $\cdot OH$ cu diferite substanțe - $k_{S+\cdot OH}$. Timpul în care viteza reacției se reduce sau reacția frânează în prezența inhibitorului (In) poartă denumirea perioadei de inducție. Apariția perioadei de inducție e cauzată de interacțiunea In cu radicalii liberi formați în mediul reactant, întreruperea lanțurilor de formare a compușilor intermediari și inhibiția procesului. Din bibliografie se cunoaște că acceptorul specific al radicalilor $\cdot OH$ este PNDMA. Astfel, în prezența PNDMA, al cărui maxim de absorbție este situat în domeniul vizibil, la lungimea de undă 440 nm, în sistemele în care se generează radicalii hidroxilici, are loc decolorarea inhibitorului dat în timp. În mediul reactant în sistemul PNDMA-S(MOX, CPF, FL, AC)-UV/H₂O₂, au loc următoarele reacții concurente:



În condiția că k_2 și k_3 sunt cunoscute, ecuația pentru calculul k_1 poate fi prezentată sub forma:

$$1/\Delta C = B \left[1 + \frac{k_2[In] + k_3[H_2O_2]}{k_1[S]} \right] \quad (7)$$

unde ΔC - variația concentrației substratului în timpul reacției în prezența In de concentrația dată; B - coeficientul empiric constant pentru aceleași condiții experimentale.

Dacă acești parametri sunt notați în felul următor:

$$1/\Delta C = y$$

$$B/k_1 = b$$

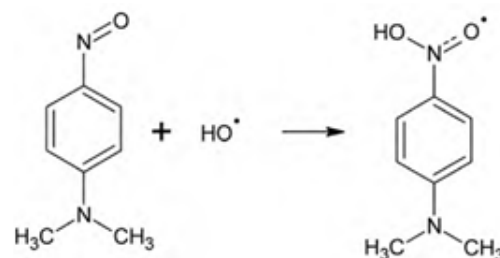
$$\frac{k_2[In] + k_3[H_2O_2]}{[S]} = x \quad (8)$$

atunci ecuația (7) se transformă în ecuația unei drepte:

$$y = B + bx \quad (9)$$

Valoarea coeficientului B se determină prin extrapolarea dreptei la $x = 0$, iar din valoarea pantei dreptei respective se obține constanta de interacțiune a radicalilor hidroxilici cu substratul utilizat - k_1 . Astfel, folosind datele experimentale și ecuațiile (8) și (9) se determină valoarea constantei elementare de interacțiune a substratului (medicamentului) cu radicalii hidroxilici. De aici reiese că pentru determinarea constantelor k_1 prin această metodă este necesar de a determina experimental variația concentrației S pe parcursul reacției în prezența diferitor concentrații ale In și în absența lui la aceeași concentrație de peroxid de hidrogen.

În figurile 1 și 2 sunt prezentate curbele cinetice de decolorare a PNDMA la iradiere cu raze UV în absența și în prezența H₂O₂ și a medicamentelor, pe exemplul AC și MOX. Este evident că în prezența peroxidului de hidrogen - sursei de radicali $\cdot OH$, decolorarea inhibitorului specific este mult mai pronunțată decât în absența oxidantului (curbele 1 și 2 din figurile 1,2) ceea ce este determinat de reacția:



Acest fapt confirmă că radicalii hidroxilici sunt formați în sistem la descompunerea peroxidului de hidrogen sub influența luminii UV conform reacțiilor 1-3.

Fig. 1. Curbele cinetice de decolorare a PNDMA: 1- în sistemul PNDMA-UV: $[PNDMA] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$; 2 - în sistemul PNDMA- H_2O_2 -UV: $[PNDMA] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[H_2O_2] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$; 3 - în sistemul PNDMA- H_2O_2 - AC-UV: $[PNDMA] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[AC] = 4,5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[H_2O_2] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\lambda = 440 \text{ nm}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

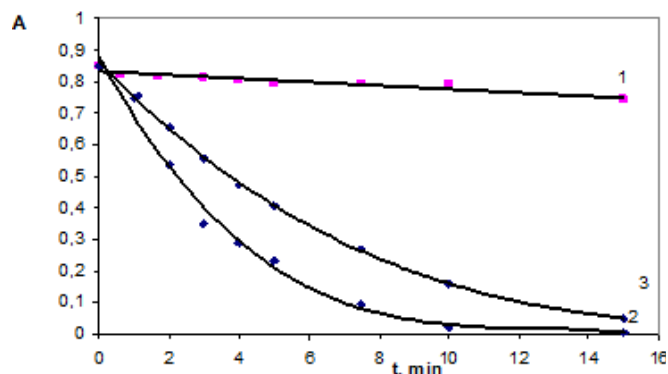
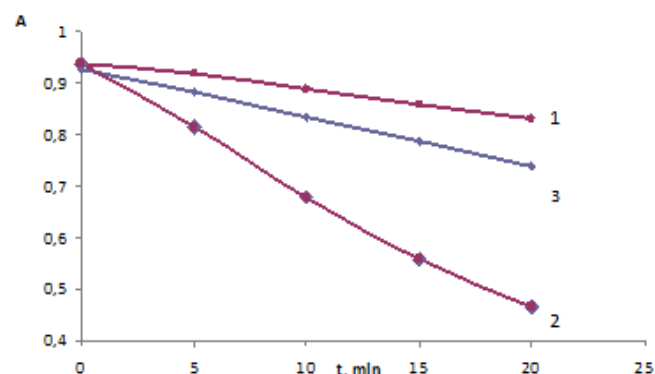
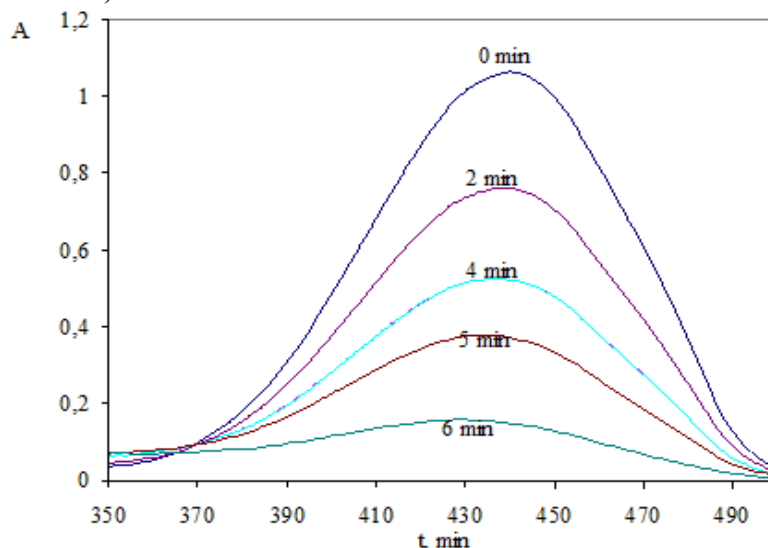


Fig. 2. Curbele cinetice de decolorare a PNDMA: 1 - în sistemul PNDMA-UV: $[PNDMA] = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$; 2 - în sistemul PNDMA- H_2O_2 -UV: $[PNDMA] = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[H_2O_2] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; 3 - în sistemul PNDMA- H_2O_2 - MOX-UV: $[MOX] = 2,29 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[H_2O_2] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\lambda = 440 \text{ nm}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



Curbele cinetice de decolorare a In în sistemele $PNDMA-H_2O_2-UV$ și $PNDMA-H_2O_2-S-UV$ sunt prezentate în figurile 1 și 2 (curbele 3) pe exemplul AC și MOX. Evident se observă că în prezența medicamentului viteza de decolorare a inhibitorului scade, ceea ce este cauzat de concurența între S și PNDMA pentru radicalii $\cdot OH$. În figura 3 este prezentată dependența absorbanței soluției în funcție de lungimea de undă la diferiți timpi obținută în cazul sistemului $PNDMA-H_2O_2-FL-UV$. Poate fi observat că decolorarea practic totală a inhibitorului are loc în 6 minute, ceea ce de asemenea confirmă prezența radicalilor hidroxilici în mediul de reacție care oxidează nu numai PNDMA, dar și medicamentele studiate în sistemele examinate.

Fig. 3. Dependența $A = f(\lambda)$ pentru sistemul PNDMA- H_2O_2 -FL-UV: $[PNDMA] = 3 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[H_2O_2] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[FL] = 3,72 \times 10^{-5} \text{ M}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Din curbele cinetice de degradare a medicamentelor pe exemplu AC și FL sunt prezentate în figurile 4, 5. Se observă că indiferent de concentrația S panta curbelor este aceeași, ceea ce demonstrează că la concentrația constantă a PNDMA, inhibitorul dat are același impact asupra degradării preparatelor.

Fig. 4. Curbele cinetice de degradare a AC în sistemul PNDMA-H₂O₂- AC-UV: [AC]×10⁵, M: 1 - 1,125; 2 - 4,5; 3 - 6,75. [H₂O₂] = 2×10⁻⁴ M; [PNDMA] = 1×10⁻⁵ M; λ = 265 nm; t = 25 °C

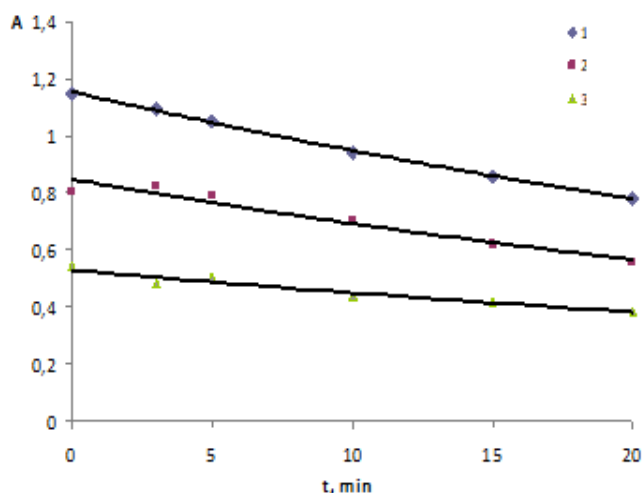
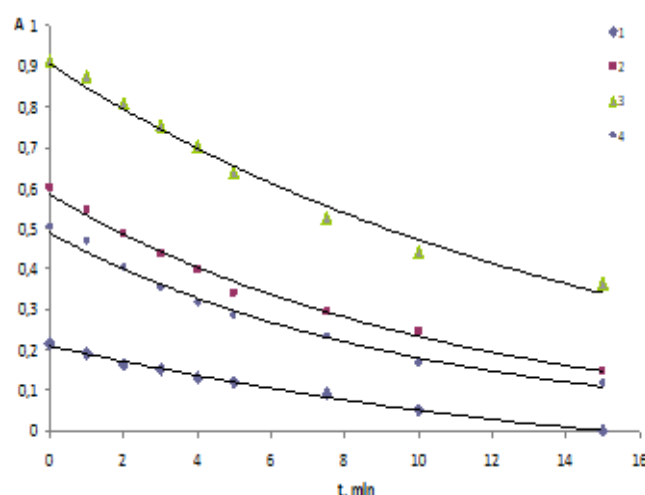


Fig. 5. Curbele cinetice de degradare a FL în sistemul PNDMA-H₂O₂- FL-UV: [FL]×10⁵, M: 1 - 1,24; 2 - 3,72; 3 - 4,96; 4 - 6,2. [H₂O₂] = 2×10⁻⁴ M; [PNDMA] = 3×10⁻⁵ M; λ=284 nm; t = 25 °C



S-au construit curbele cinetice de degradare a PNDMA în sistemele PNDMA-H₂O₂- S-UV, care pe exemplul MOX și CPF sunt prezentate în figurile 6 și 7.

Pentru determinarea constantei k_1 s-a determinat experimental variația concentrației S pe parcursul reacției în prezența diferitor concentrații ale Inhibitorului și în absența lui la aceeași concentrație de peroxid de hidrogen. În baza curbelor cinetice s-au trasat dependențele liniare (Fig. 8, 9).

Fig. 6. Curbele cinetice A=f(t) pentru sistemul PNDMA-H₂O₂-MOX-UV în dependență de concentrația inhibitorului: [PNDMA] = 4×10⁻⁵ M; [MOX] = 2,29×10⁻⁵ M; [H₂O₂] = 2×10⁻⁴ M; [PNDMA],×10⁵, M: 1 - 0,5; 2 - 1; 3 - 2; 4 - 4; λ = 290 nm; t = 25 °C

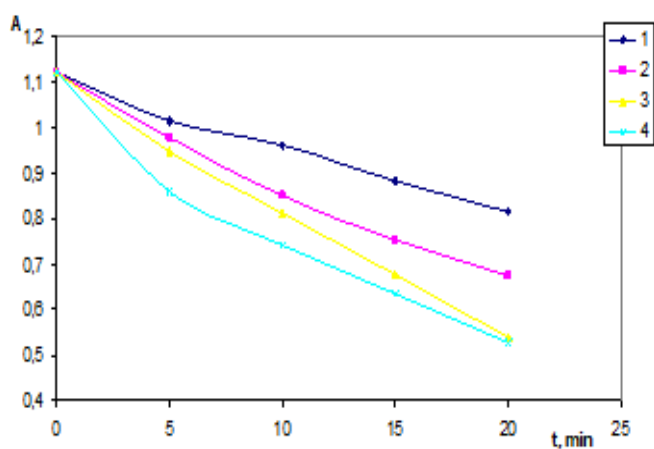
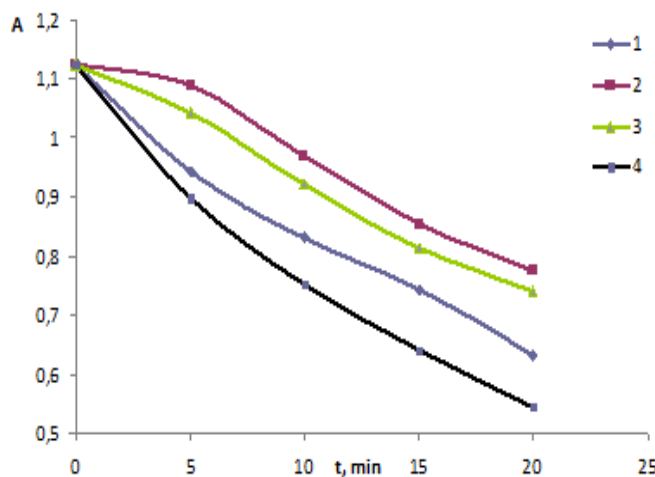


Fig. 7. Curbele cinetice A = f(t) pentru sistemul PNDMA-H₂O₂- CPF-UV în dependență de concentrația inhibitorului: [CPF] = 3,01×10⁵ M; [H₂O₂] = 2×10⁻⁴ M; [PNDMA],×10⁵, M: 1 - 0,5; 2 - 1; 3 - 2; 4 - 4; λ = 275 nm; t = 25 °C



În baza figurilor 8, 9 cu ajutorul formulelor (7)-(9), s-au calculat valorile constantelor de interacțiune care sunt prezentate în tabelul 2:

Tabelul 2. Valorile K_{OH+S}

Medicament	AC	FL	MOX	CPF
K_{OH+S} , L/mol×s	8.5×10^9	8.5×10^9	1.42×10^9	6.3×10^9

Fig. 8. Determinarea constantei de viteză
 k_{OH+MOX} : $[MOX] = 2,29 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[H_2O_2] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\lambda = 290 \text{ nm}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

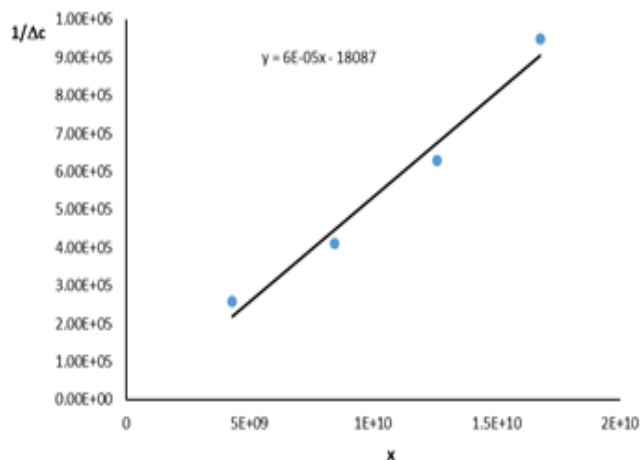
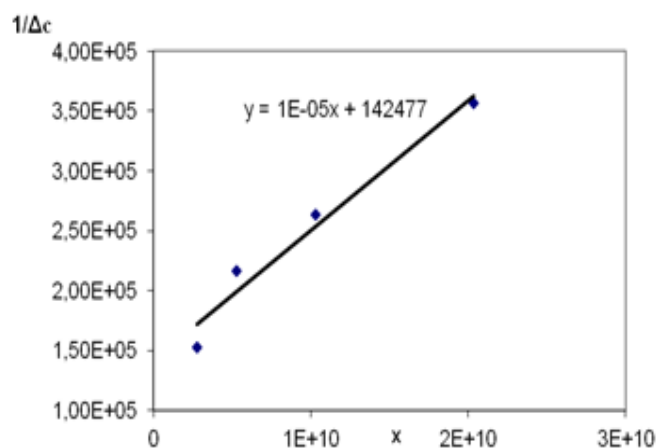
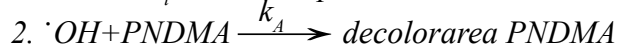
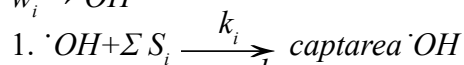
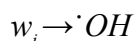


Fig. 9. Determinarea constantei de viteză
 k_{OH+MOX} : $[CPF] = 3,01 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[H_2O_2] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\lambda = 275 \text{ nm}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



Un rol foarte important în autopurificarea apelor naturale îl are peroxidul de hidrogen. Acest oxidant participă într-un șir de reacții de oxidare peroxidică a substanțelor organice de diferită natură sub influența luminii. În cadrul acestor transformări la rândul său se formează radicalii activi (inclusiv și $\cdot OH$ - radicali). Urmărind variația vitezei de oxidare a *PNDMA* în timp ce decurge în sistemul UV/H_2O_2 se pot face concluzii referitor la conținutul acceptorilor radicalilor hidroxilici în apele naturale:



unde w_i - viteza de inițiere în formarea $\cdot OH$ - radicalilor.

La compararea vitezei de decolorare a *PNDMA* în procesul de fotoliză a H_2O_2 în apă distilată și în soluții în care se introduc cantități diferite de apă naturală (ce conțin substanțe organice în calitate de impurități) se pot determina constantele elementare de interacțiune a substanțelor poluante cu radicalii hidroxilici și capacitatea inhibitoare a apei ($\sum k_i[S_i]$) în procesele de autopurificare cu participarea $\cdot OH$ - radicalilor:

$$\sum K_i[S_i] = \frac{V}{V_s} \times K_{OH+PNDMA} [PNDMA] \left[\frac{Wa.d.}{Wa.n.} - 1 \right] \quad (10)$$

unde V - volumul total al amestecului reactant; V_s - volumul apei naturale (poluate) în probă; $k_{OH+PNDMA} = 1,25 \times 10^{10} \text{ L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{s}^{-1}$ - constanta de interacțiune a $\cdot OH$ cu *PNDMA*; $Wa.d.$, $Wa.n.$ - viteza maximă de decolorare a *PNDMA* în procesul de fotoliză a peroxidului de hidrogen în apă distilată și, respectiv, în apă naturală.

Valoarea și sensul fizic al capacității inhibitoare permite să elucidăm valoarea constantei efective de consum al radicalilor hidroxilici în apele naturale. Cu cât mai mică este valoarea constantei $\sum k_i[S_i]$ cu atât mai mare este aportul procesului radicalic în autopurificarea apelor naturale.

În calitate de poluanți în experiment s-au utilizat medicamentele susnumite de diferite concentrații. Acești poluanți pătrund în hidrosferă în microcantități împreună cu apele reziduale ale industriei farmaceutice. Folosind curbele cinetice prezentate în figurile 4, 5 pe exemplul *AC* și *FL*, prin metoda spectrofotometrică la lungimea de undă maximă caracteristică s-a determinat viteza de reacție de degradare a *PNDMA*:

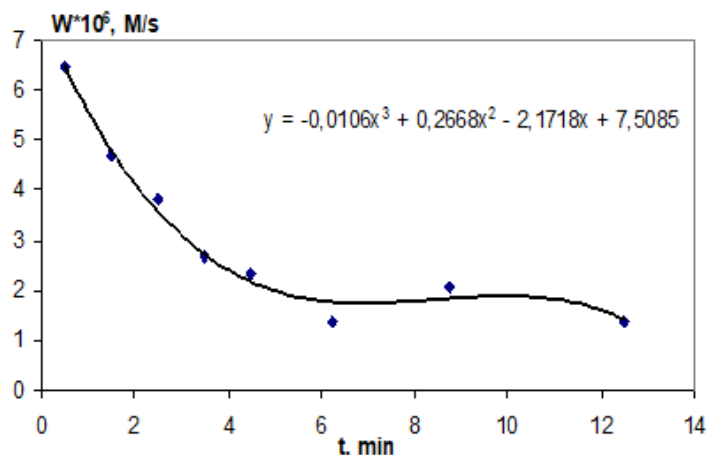
$$W_i(s) = \pm \frac{\Delta A}{\Delta t \times \varepsilon \times l} \quad (\text{mol/L} \times \text{min}) \quad (11)$$

unde $\Delta A = A_2 - A_1$ este variația absorbanței a amestecului de reacție în intervalul de timp $\Delta t = t_2 - t_1(s)$; ε - coeficientul molar de absorbție ($\text{L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}$); l - grosimea cuvei (cm).

Vitezele inițiale au fost determinate din dependențele $W = f(t)$, utilizând aproximația polinomială de gradul 3-5 cu ajutorul programului Microsoft Excel (unul din exemple - Fig. 10).

În baza ecuației (10) s-au calculat valorile capacității inhibitoare a apei $\sum k_i[S_i]$ în toate sistemele *PNDMA*- H_2O_2 -*S*-*UV* studiate, care sunt cuprinse în diapazonul $(5.4-17.7) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.

Fig. 10. Determinarea vitezei inițiale prin aproximație polinomială în sistemul PNDMA - H₂O₂ - AC - UV: [PNDMA] = 3×10⁻⁵ M; [H₂O₂] = 2×10⁻⁴ M; λ = 440 nm; t = 25 °C.



Concluzii

Cu ajutorul inhibitorului specific *PNDMA* a fost demonstrat că în sistemele *PNDMA-H₂O₂-S-UV* studiate are loc formarea radicalilor hidroxilici. Prin metoda acceptorilor specifici au fost determinate constantele de interacțiune a fluorchinolonelor și sulfonamidelor cu acești radicali. În baza curbelor cinetice au fost determinate constantele de interacțiune a radicalilor $\cdot\text{OH}$ cu medicamentele menționate: $k_{\text{OH}+\text{AC}} = 8.5 \times 10^9 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$; $k_{\text{OH}+\text{FL}} = 8.5 \times 10^9 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$; $k_{\text{OH}+\text{MOX}} = 1.42 \times 10^9 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$; $k_{\text{OH}+\text{CPF}} = 6.3 \times 10^9 \text{ L/mol}\cdot\text{s}$.

A fost calculată capacitatea de inhibiție a apelor naturale în procesul de autopurificare în sistemele-model utilizate. Valorile calculate ale constantelor respective variază între $(5.4-17.7) \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Pentru majoritatea apelor naturale $\Sigma k_i[S_i] \approx 10^5 \text{ s}^{-1}$. În cazul în care $\Sigma k_i[S_i] < 10^4 \text{ s}^{-1}$, apa se consideră foarte pură, iar dacă $\Sigma k_i[S_i] > 10^6 \text{ s}^{-1}$, apa se consideră intens poluată. În baza datelor obținute putem concluziona că apa tratată (soluțiile apoase a medicamentelor) este foarte poluată și nu este posibilă autopurificarea apelor ce conțin poluanții menționați de concentrații utilizate în sistemele model descrise.

Referințe:

- MORALES-PAREDES, C. A., RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M., BOLUDA-BOTELLA, N. Pharmaceutical compounds used in the COVID-19 pandemic: A review of their presence in water and treatment techniques for their elimination. In: Science of the Total Environment, 2022, V. 814, p. 152-691. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152691>
- ANTONELLA DE LUCA Fenton and Photo-Fenton like at neutral pH for the removal of emerging contaminants in water and wastewater effluents/ Teza de doctor în științe, Barcelona, 2016, 198 p. https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/399786/Antonella%20De%20Luca_THESIS.pdf?sequence=1.
- Z. SHU, A. SINGH, N. KLAMERTH, et al. Application of the UV/H₂O₂ advanced oxidation process for municipal reuse water: bench- and pilot-scale studies. În: International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Water Pollution (WP 2016). Vol 209, WIT Press www.witpress.com, ISSN 1743-3541 (on-line) p. 233-244.
- NAGARAJAN, S., SKILLEN, N. C., FINA, F., ZHANG, G., RANDORN, C., LAWTON, L. A.; IRVINE, J. T. S.; ROBERTSON, P. K. Comparative assessment of visible light and UV active photocatalysts by hydroxyl radical quantification. In: J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2017, N. 334, p. 13-19.
- LEE, Y., VON GUNTEN, U. Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrate VI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical). In: Water Res. 2010, 44 (2), p. 555-566. DOI: 10.1016/j.watres.2009.11.045
- CHEN, P. J., KULLMAN, S.W, HINTON DE, LINDEN KG.. Comparisons of Low- and Medium- Pressure UV Lamps on the Removal of Bisphenol A Estrogenic Activity in Water Following Direct Photolysis and UV/H₂O₂ Oxidation Processes. In: Chemosphere, 2007, 68. p. 1041-1049. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.02.020.

7. LASZLO WOJNAROVITS Critical evaluation of rate coefficients for hydroxyl radical reactions with antibiotics: A review July In: Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2018, 48(6), p 1-37. DOI:10.1080/10643389.2018.1463066.
8. ISAC-GUȚUL, T., TUTOVAN, E. Studiul oxidării unor sulfonamide în sistemul SN-H₂O₂-UV. Chișinău. În: Studia Universitatis Moldaviae-Științe Reale și ale Naturii, 2020, 6(136), p. 150-156. ISSN 1814-3237.
9. ISAC-GUȚUL, T., TUTOVAN, E. JEMNA, V., MOLCEAN, D., ARTEMENKO A. Kinetics of some fluorquinolones oxidation by the systems UV and UV-H₂O₂ Conferința „International Conference „Achievements and perspectives of modern chemistry” Chișinău, Moldova, 9-11 octombrie, 2019, p. 115-115. ISBN 978-9975-62-428-2.

Date despre autori:

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

E-mail:

ORCID: 000-0003-1448-0722

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

E-mail:

ORCID:0000-0002-1731-4992

Denis NICA, doctor habilitat, profesor, Facultatea de Fizică și Inginerie, Șef Departament Fizică Teoretică „Iu. Perlin”, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: dlnika@yahoo.com

Prezentat la 01.04.2023