CZU: 542.97:546.82:577.18
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_20

20. OXIDAREA FOTOCATALITICĂ ETEROGENĂ CU DIOXID DE TITAN A ANTIBIOTICELOR ȘI ANTIINFLAMATOARELOR DIN SOLUȚII APOASE

Maria GONȚA, Larisa MOCANU, Vera MATVEEVICI
Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. În ultimii ani, problema poluării surselor de apă cu diferite preparate farmaceutice și metaboliții acestora a devenit actuală în întreaga lume. În prezent soluția la problema îndepărtării complete a reziduurilor de substanțe farmaceutice și a altor substanțe din apele reziduale este asociată cu utilizarea proceselor oxidative avansate (AOPs). În lucrarea dată au fost studiate modele cinetice de fotooxidare/mineralizare eterogenă a unor antibiotice și antinflamatoare și a amestecului de medicamente (amoxocilină (AMX), cefalexină (CLX), diclofenac de sodiu (DCF)) la iradierea cu raze UV în prezența dioxidului de titan. Procesul de oxidare a fost studiat prin metode spectrofotometrice după variația concentrației substanțelor medicamentoase (SM) individuale, cât și după concentrația totală a substanțelor organice prin determinarea valorilor CCO_{Cr}. A fost studiată degradarea SM în procesul oxidării fotocatalitice eterogene în diferite sisteme model ($SM/TiO_2/UV$, $SM/TiO_2/H_2O_2/UV$) și transformarea substraturilor în compuși mai simpli, în funcție de diferiți parametri și anume: concentrația peroxidului de hidrogen și a catalizatorilor, temperatură, timpul de reacție și valoarea pH-ului. Ca urmare a studiilor experimentale, condițiile de oxidare au fost optimizate în funcție de concentrația H_2O_2, TiO_2 și lungimea de undă a radiației UV pentru fotocataliza eterogenă. În procesul de fotooxidare/mineralizare eterogenă a SM au fost determinate concentrațiile optime de TiO_2, în prezența și absența peroxidului de hidrogen, stabilindu-se astfel, raporturile optime dintre oxidant și catalizatorilor. S-a constatat, ca viteza de fotooxidare eterogenă, constantele de viteză si gradul de degradare/mineralizare a AMX și DCF sunt mai înalte comparativ cu a CLX, ceia ce este determinat de structura lor chimică, în special, structura inelului benzenic. AMX și DCF conține în structura inelului benzenic substituenti de ordinul 1, care duc la marirea densitatii electronice si la marirea reactivitatii substratului, astfel ca rezultat se mareste viteza de oxidare si degradare a acestor poluanți.

Cuvinte cheie: amoxicilină, cefalexină, diclofenac, dioxid de titan, proces eterogen de fotocataliză, procese avansate de oxidare (AOPs), tratarea apelor reziduale farmaceutice.

HETEROGENEOUS PHOTOCATALYTIC OXIDATION WITH TITANIUM DIOXIDE OF ANTIBIOTICS AND ANTI-INFLAMMATORIES FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Summary. *In recent years, the problem of pollution of water sources with various pharmaceutical preparations and their metabolites has become topical around the world. Currently the solution to the problem of complete removal of residues of pharmaceutical substances and other substances from wastewater is associated with the use of advanced oxidative processes (AOPs). In the given work, kinetic models of heterogeneous photooxidation/mineralization of some antibiotics and anti-inflammatory drugs and the mixture of drugs (amoxocillin (AMX), cephalexin (CLX), diclofenac sodium (DCF)) were studied under UV irradiation in the presence of carbon dioxide titanium. The oxidation process was studied by spectrophotometric methods after the variation of the concentration of individual medicinal substances (MS), as well as after the total concentration of organic substances by determining the CCO_{Cr} values. The degradation of SM in the process of heterogeneous photocatalytic oxidation in different model systems ($SM/TiO_2/UV$, $SM/TiO_2/H_2O_2/UV$) and the transformation of substrates into simpler compounds was studied, depending on different parameters, namely: hydrogen peroxide concentration and of catalysts, temperature, reaction time and pH value. As a result of the experimental studies, the oxidation conditions were optimized according to the concentration of H_2O_2, TiO_2 and the wavelength of UV radiation for heterogeneous photocatalysis. In the photooxidation/heterogeneous mineralization process of SM, the optimal concentrations of TiO_2 were determined, in the presence and absence of hydrogen peroxide, thus establishing the optimal ratios between the oxidant and the catalysts. It was found that the rate of heterogeneous photooxidation, the rate constants and the degree of degradation/mineralization of AMX and DCF are higher compared to CLX, which is determined by their chemical structure, in particular, the structure of the benzene ring. AMX and DCF contain 1st-order substituents in the structure of the benzene ring, which lead to an increase in electron density and an increase in substrate reactivity, thus increasing the rate of oxidation and degradation of these pollutants.*

Keywords: *amoxicillin, cephalexin, diclofenac, titanium dioxide, heterogeneous photocatalysis process, advanced oxidation processes (AOPs), pharmaceutical wastewater treatment.*

1. INTRODUCERE

De mult timp cercetătorii științifici și-au concentrat eforturile pe studiul poluării mediului ambiant cu substanțe chimice, care sunt reglementate in diferite legislatii. Acestea includ, în mare parte, hidrocarburile aromatice policiclice, policlorurate, bifenili sau dioxine. În ultimele decenii, progresele în metodele analitice au permis detectarea unor valori scăzute

de concentraţii (de ordinul ng/L) a diverşilor compuşi din ape. Astfel prin utilizarea unor metode de analiză mai sensibile a fost posibilă detectarea prezenței altor potențiali contaminanți periculoși, denumiți la nivel global ***„****poluanți emergenti”* (PE). Acești poluanți sunt necunoscuți sau nerecunoscuți, nereglementați de legislație și ale căror efecte asupra sănătății și mediului nu sunt încă suficient de studiate. Aici pot fi incluse produsele farmaceutice și de îngrijire personală, antiseptice, agenți tensioactivi, produse pentru dezinfecție, coloranți, conservanți etc. Aceste grupe de poluanți sunt cunoscute, dar apare îngrijorarea cu privire la posibilele sale consecințe, deoarece impactul lor asupra diferitor medii naturale și sănătății populației este necunoscut. Riscul asociat cu prezența acestor poluanți în mediu nu se datorează doar toxicității lor acute, ci și genotoxicității, capacității lor de a dezvolta rezistență la agenți patogeni și riscul de modificări endocrine datorită expunerii continue a organismelor acvatice la acești contaminanți.

Datorită utilizării pe scară largă și folosirii greșite în scopuri umane, veterinare și agricole, antibioticele au fost deversate continuu în mediul acvatic. Acești compuși tind să aibă o structură foarte complexă, care îi face destul de stabil și, în consecință, slab biodegradabili. Prin urmare, eliminarea medicamentelor (antibioticelor, antiinflamatoarelor și surfactanților) din mediul apos constituie una dintre cele mai semnificative provocări în domeniul epurării apelor reziduale.

Dintre antibiotice, aproximativ 50~70% sunt din clasa cefalosporinelor. Aceste produse concepute pentru a fi biologic active pot la fel afecta semnificativ peștii și plantele acvatice, chiar și la concentrații foarte mici. Degradarea mediului acvatic cauzată de acești poluanți (medicamente: antibiotice, antinflamatoare și surfactanți) trebuie prevenită.

Tratamentul convențional cu nămolul activ, utilizat pe scară largă în stațiile de epurare a apelor uzate urbane, nu este foarte eficient pentru tratamentul apelor uzate de poluanți persistenți sau celor emergenți, deoarece acești compuși prezintă o stabilitate chimică ridicată care împiedică degradarea lor completă. Prin urmare, este necesar să se utilizeze alte tehnologii pentru eliminarea acestor PE din apele reziduale.

O importanță mare în zilele noastre pentru reducerea poluanților din efluenți este aplicarea tehnologiilor durabile din punct de vedere ecologic în procesele industriale. În cadrul acestor tehnologii, procesele avansate de oxidare (AOPs) au un potențial mare de aplicare, determinat în principal din reactivitatea ridicată și selectivitatea scăzută a radicalilor hidroxil. AOPs-urile includ toate procesele catalitice și necatalitice, care se datorează capacității mari de oxidare a radicalului hidroxil (OH) și diferă unul de celălalt prin modul în care se generează acest radical [6.7] Aceste procese se bazează în principal pe generarea „*in situ*” a radicalului hidroxil, care reacţionează rapid cu majoritatea compuşilor organici, cu excepţia alcanilor clorurati.

2. MATERIALE ŞI METODE

Reactivi. Toți reactivii utilizați în lucrarea de față au fost chimic puri. Amoxicilina sub formă de pulbere, a fost furnizată de către SA „Acros”. A fost preparată o soluție stoc

apoasă de 2000 mg/L de AMX și prin metoda diluției au fost preparate soluții pentru curba de calibrare cu concentrațiile cuprinse între 5 și 500 mg/L. Dioxidul de titan sub formă de nanoparticule a fost procurat de la Sigma-Aldrich, Germania) și a fost utilizat în calitate de catalizator în procesele de oxidare catalitică eterogenă. În calitate de oxidant, pentru a spori reacția de fotooxidare și mineralizare a medicamentelor, a fost utilizat peroxidul de hidrogen de 30% (Sigma-Aldrich, Germania).

Metodologia cercetării și echipamentul. Pentru a determina concentrația reziduală și gradul de oxidare a unui amestec de poluanți emergenți, supuși oxidării într-un sistem eterogen cu TiO_2 folosit în calitate de catalizator, a fost utilizată metoda spectrofotometrică. Amestecul de medicamente a fost alcătuit din antibiotice și antiinflamatoare: amoxicilina (AMX), cefalexina (CLX) și diclofenacul de sodiu (DCF). Pentru a construi curbele de calibrare, s-au preparat 5 soluții cu concentrații de 5, 10, 20, 30, 50 mg/L pentru fiecare medicament, în timp ce pH-ul mediului nu a fost modificat. Pentru determinarea concentrației PE în sistemele model a fost analizată densitatea optică la lungimile de undă corespunzătoare: AMX λ_{max} = 228 nm, CLX λ_{max} = 260 nm, DCF λ_{max} = 276 nm. Densitatea optică pentru inelele aromatice dintr-un amestec de medicamente a fost determinată la λ_{max} = 280 nm. Folosind ecuațiile dreptelor din curbele de calibrare și valorile densității optice obținute, s-a calculat concentrația reziduală a medicamentelor și inelelor aromatice în sistemele model la momentul dat (C_t). Apoi, în conformitate cu relația (1), se calculează gradul de oxidare pentru fiecare medicament în parte [6]:

$$P(\%)=\frac{(C_0-C_t)}{C_0}\ 100\% \qquad (1)$$

unde C_0 este concentrația inițială de medicamente/inele aromatice (mg/L), iar C_t este concentrația în timpul t (mg/L). Legea Lambert-Beer se respectă în intervalul de concentrație de la 5 până la 400 mg/L.

Concentrația reziduală sumară a compușilor organici s-a determinat, la fel, prin metodă spectrofotometrică după determinarea valorii consumului chimic de oxigen (CCO_{Cr}) cu spectrofotometrul UV-Vis T 80+. Pentru a construi curba de calibrare pentru CCO_{Cr} s-au folosit soluții de dicromat de potasiu, iar densitatea optică a soluțiilor a fost determinată cu fotocalorimetru Metertech SP-830 la o lungimea de undă de 600 nm, iar în baza valorilor obținute s-a construit graficul de calibrare al dependenței A = f (CCO_{Cr}).

În studiul experimental s-a determinat CCO_{Cr} la diferite intervale de timp, iar în baza valorilor CCO_{Cr} obținute se calculează gradul de oxidare/mineralizare conform relației 2.

$$Oxid/min\ (\%) =\frac{(CCO_0-CCO_t)}{CCO_0}\cdot 100\% \qquad (2)$$

unde CCO_0 este valoarea CCO la momentul inițial și CCOt la momentul t (min.).

Procesele fotochimice s-au realizat 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 cu radiație UV,

dotată cu lampă de tip Vilbert Lourmant VL 215 LC (50/60 Hz, cu puterea fiecărui tub de 15 W), care a fost poziționată orizontal deasupra reactorului.

Cercetările experimentale s-au realizat la temperatura camerei (20-22 ^{0}C). Sistemele model au avut un volum de 0,25 L și au inclus proba alicotă de medicamente (cu concentrația de 10 mg/L fiecare), apă distilată și apoi a fost ajustată valoarea pH-ului cu ajutorul pH-metrului de tip Consort C3030. Soluțiile au fost transferate în reactorul de tip deschis în camera UV și s-au adăugat nanoparticulele de oxid de titan cu concentrația corespunzătoare, cântărite în prealabil la balanța analitică Kern 200. Agitarea soluției s-a realizat cu o viteză de 500 rpm cu ajutorul agitatorului magnetic de tip WissStir MSH-20D. Se fixează timpul de reacție și la anumite intervale de timp (1, 10, 30, 45, 60 min) se determină concentrația remanentă a medicamentelor și valoarea consumului chimic de oxigen.

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

3.1. Oxidarea fotocatalitică a amoxicilinei cu dioxid de titan și peroxid de hidrogen în sistemele: AMX/TiO_2/UV, AMX/TiO_2/UV/H_2O_2, AMX/TiO_2/ZrO_2/UV, AMX/TiO_2/ZrO_2/UV/H_2O_2

Se cunoaște faptul că reacțiile fotocatalitice se inițiază atunci când un fotocatalizator semiconductor este iradiat cu lumină infraroșie, vizibilă sau ultravioletă. Au fost studiați mai mulți fotocatalizatori, precum ZnO, TiO_2, Fe_2O_3, CdS, SnO_2, ZnS, CeO_2 și WO și s-a concluzionat că oxidul de titan este cel mai eficient deoarece este netoxic, foto-reactiv cu o foto-sensibilitate ridicată, la fel, este inert chimic și biologic și desigur, cel mai mare avantaj este prețul scăzut. Mecanismele de reacție a compușilor organici cu oxidul de titan sunt cunoscute în literatura de specialitate [1,15]. Fotocatalizatorii nu sunt implicați direct în reacțiile de oxidare, însă asigură condițiile necesare pentru continuarea reacțiilor, conform ec. 3-8.

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 + e_{cb}^- + TiO_2 + h^+_{vb} \quad (3)$$

$$TiO_2 + e_{cb}^- + H_2O_2 \rightarrow TiO_2 + OH^- + OH^* \quad (4)$$

$$TiO_2 + h^+_{vb} + OH^-_s \rightarrow TiO_2 + OH^* \quad (5)$$

$$TiO_2 + h^+_{vb} + H_2O \rightarrow TiO_2 + OH^* + H^+ \quad (6)$$

$$AMX + \bullet OH \rightarrow degradarea\ compusului \quad (7)$$

$$e^- + O_2^{\bullet -} \rightarrow {}^{\bullet}O_2^- \quad (8)$$

Soluția de lucru s-a realizat în următorul mod: într-un balon cotat de 0,25 L s-a trecut o proba alicotă de AMX ce urmează a fi oxidată, s-a adăugat un volum de apă distilată și s-a ajustat valoarea pH-ului. După stabilirea pH-ului soluțiile au fost transferate în reactorul de tip deschis din camera UV și s-a adăugat oxid de titan sub formă de pulbere cu concentrația corespunzătoare. La un anumit interval de timp se ia câte 5 mL de probă pentru

determinarea degradării AMX și consumului chimic de oxigen.

3.2. Influența valorii pH-ului de reacție

Pentru a studia efectul pH-ului inițial asupra fotodegradării AMX, s-au realizat o serie de studii experimentale în intervalul de pH de la 3,0 până la 9,0, la concentrația AMX de 200 mg/L, dioxid de titan – 100 mg/L și concentrația H_2O_2 de 34 mg/L. Valoarea pH-ului are un rol important în procesele fotocatalitice deoarece, în mediului de reacție are loc distribuția sarcinii pe suprafața catalizatorului (TiO_2), precum și capacitatea amoxicilinei de a adsorbi sau disocia.

Efectul pH-ului asupra degradării antibioticelor poate fi explicat luându-se în considerare proprietățile atât ale catalizatorului, cât și a amoxicilinei. Când suprafețele AMX și TiO_2 sunt ambele încărcate positiv sau negativ, nu există nici o atracție electrostatică între ele. Ca urmare, adsorbția nu poate contribuie la îndepărtarea AMX și are loc numai degradarea fotocatalitică. Când pH-ul soluției este acid, atât TiO_2, cât și AMX sunt încărcate pozitiv, astfel adsorbția AMX pe TiO_2 se reduce. Pe măsură ce pH-ul crește, sarcina totală de suprafață a TiO_2 se schimbă de la pozitiv (pKa1 = 2,6) la negativ (pKa2 = 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 forma cationică cu sarcini pozitive, iar în mediul alcalin AMX este încărcată negativ, predominînd forma anionică [1,3].

Ca rezultat al cercetărilor de laborator s-a constatat că amoxicilina se oxidează eficient în prezența peroxidului de hidrogen, catalizat de oxidul de titan la iradierea cu raze UV în intervalul de pH 3,5-4,0. Degradarea ajunge până la 50% timp de 600 s, iar cu mărirea timpului de reacție sau a valorii pH-ului, efectul de degradare sa micșorează.

Procentul de degradare pentru AMX după 300 sec de iradiere a fost 15, 18, 50, 26, 10 și 1% corespunzător la pH 3,0, 3,5, 4,0, 5,0, 7,0 și 9,0, iar gradul de oxidare/mineralizare a fost de 96-97% pentru tot intervalul de pH studiat. Degradarea AMX la pH = 4.0 a fost mai mare în comparație cu pH-ul neutru, fapt care poate fi atribuit hidrolizei amoxicilinei. La pH = 9.0 procentul degradării AMX este minimal (1%) deoarece atât TiO_2, cât și AMX au fost încărcate negativ și s-au creat forțe respingătoare între TiO_2 și AMX. Fiindcă procesul de oxidare a amoxicilinei depinde de activitatea adsorbantului (dioxidul de titan), în continuare, a fost studiat procesul de oxidare a AMX cu peroxid de hidrogen în prezenta dioxidului de titan în funcție concentrația lui inițială.

3.3. Influența concentrației fotocatalizatorului

Creșterea concentrației catalizatorului are ca rezultat o performanță fotocatalitică îmbunătățită, doar până la un anumit nivel, iar orice dozare a catalizatorului mai mare de valoarea optimă duce la o scădere a eficienței de îndepărtare (Fig. 1).

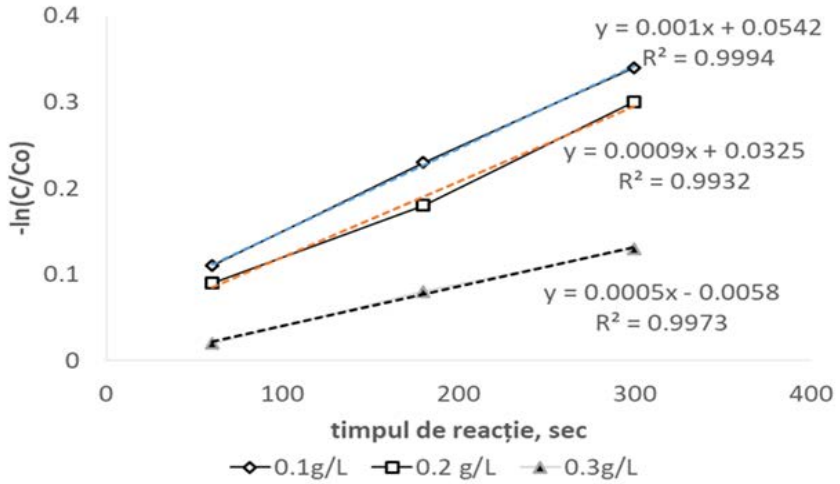


Fig. 1. *Cinetica procesului de fotodegradare a AMX în funcție de concentrația oxidului de titan (IV); $[AMX]_0$ = 0,2 g/L, pH=3,8, UV-C*

Cercetătorii explică acest fenomen după cum urmează: o creștere a concentrației fotocatalizatorului crește numărul de situsuri active disponibile pe suprafața catalizatorului, iar un număr mai mare de site-uri active absorb mai mulți fotoni și, ca urmare, un număr mai mare de specii reactive sunt produse (de exemplu, radicali hidroxil), care iau parte la mineralizarea antibioticelor. Ca rezultat, gradul de eliminare a antibioticelor și eficiența procesului pot fi mai mari.

Pentru a observa 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.

Procentul de degradare a AMX în funcție de concentrația TiO_2 după 300 s de iradiere cu raze UV (254 nm) a fost de 29, 26, 16, 13 și 5% corespunzătore dozei de fotocatalizator de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 și 0.5 g/L, iar gradul de oxidare/mineralizare a fost, în medie, de 96-97% pentru tot intevalul de concentrații.

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). În aceste condiții dozele excesive de catalizator limitează utilizarea luminii din cauza agregării mai mari a fotocatalizatorului, turbidității crescute a soluției de reacție și sedimentării la o concentrație mai mare de catalizator.

Prima duce la o scădere a suprafeței active a catalizatorului în timp, iar cea din urmă, la pătrunderea redusă a luminii prin efectul de împrăștiere a luminii. Aceasta are ca rezultat generarea unui număr mai mic de specii reactive și, prin urmare, eficiența fotocatalitică scade. Prin urmare, optimizarea dozei de TiO_2 poate ajuta la reducerea cantității, precum și a costului TiO_2 implicat în degradarea fotocatalitică a AMX [5].

Deși, a fost observată o eficiență maximă de oxidare/mineralizare de aproximativ 96-97% pentru tot intervalul de concentrații ale catalizatorului, viteza de reacție a fost relativ mai mare pentru doza de TiO_2 de 0,1-0,2 g/L. Aceste concentrații au prezentat constante de viteză (0,001 s^{-1}), ceea ce poate fi util, în special, pentru epurarea unor volume relativ mai mari de apă uzată.

Aceasta se explica prin faptul că oxidul de titan catalizează descompunerea peroxidului de hidrogen cu formarea radicalilor OH, conform ecuațiilor 3-8. Concentrația radicalilor formați depinde direct de concentrația catalizatorului, însă până la un anumit nivel. Excesul de catalizator scade performanța de oxidare/mineralizare deoarece o parte din radicalii OH interacționează între ei și se formează peroxid de hidrogen.

3.4. Influența oxidantului asupra procesului de foto-oxidare

Adăugarea H_2O_2 la suspensiile de TiO_2 este o procedură binecunoscută, iar în multe cazuri duce la o creșterea vitezei fotocatalitice de oxidare a PE. Pentru a menține eficiența H_2O_2 adăugată, acesta este necesar să se aleagă concentrația optimă de H_2O_2 conform structurii și concentrației poluanților. Se consideră că H_2O_2 îndeplinește funcții binare în oxidarea fotocatalitică (Ec. 9). Acceptă un electron fotogenerat din banda de conducție a semiconductorului pentru a forma radical OH.

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + {}^{\bullet}OH \quad (9)$$

În plus, formează OH radicali (Ec.10). Astfel prezența oxidantului H_2O_2 în timpul procesului de oxidare fototcatalitică contribuie la creșterea concetrației de radicali OH și, prin urmare, mărește rata de degradare și de oxidare/mineralizare.

$$H_2O_2 + O_2^{\bullet -} \rightarrow OH^- + {}^{\bullet}OH + O_2 \quad (10)$$

Pentru a investiga influența adăugării de H_2O_2 la oxidarea AMX s-au efectuat o serie de studii experimentale prin modificarea concentrației inițiale de oxidant în intervalul 27-102 mg/L.

În Figura 6 sunt expuse curbele cinetice de degradare fotochimică a AMX de unde se poate observa că la concentrația maximă de 102 mg/L constanta de viteză este cea mai înaltă, 0,0019 s^{-1}, însă nu cu mult mai mare decât la concentrația de 68 mg/L (0,0014 s^{-1}). Liniaritatea graficelor (Fig. 2), ne indică că degradarea fotocatalitică a antibioticului AMX urmează o reacție de ordinul pseudo întâi [8].

Performanța de degradare a amoxicilinei în prezența peroxidului de hidrogen depinde atât de concentrația oxidantului, cât și de timpul de reacție. Pe măsură ce timpul de expunere la razele UV-C crește, are loc o îmbunătățire a performanței de degradare, care trece printr-un maximum – 55,8% la 300 s, atunci când concentrația oxidantului este de 34 mg/L, iar cu mărirea, în continuare, a concentrației peroxidului până la 102 mg/L, performanța degradării este de 58% doar în 60 s, conform graficului de mai jos (Fig. 3).

Aceasta se explică prin faptul că odată cu mărirea concentrației inițiale de oxidant, se mărește viteza de oxidare a amoxicilinei (Fig. 2), ceea ce duce la o performanța mai ridicată într-un timp relativ scurt.

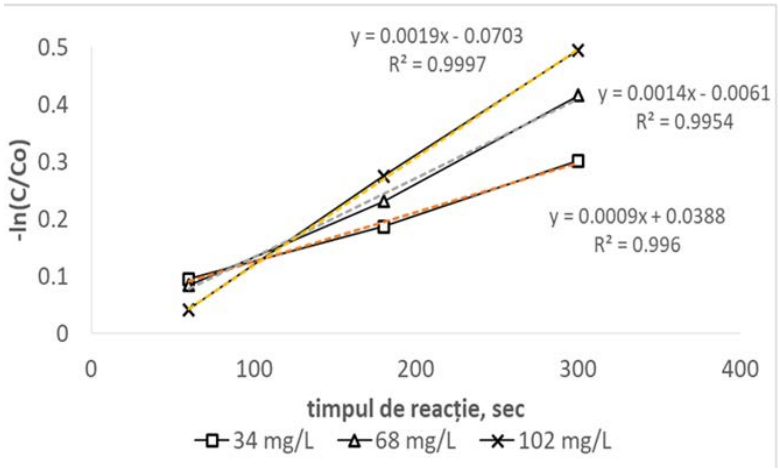


***Fig. 2**. Cinetica procesului de fotodegradare a AMX în funcție de concentrația oxidantului – H_2O_2; $[AMX]_0$ = 200 mg/L, $[TiO_2]_0$ = 200 mg/L, pH = 3,8,* UV-C.

Gradul de oxidare/mineralizare este, în medie 98%, pe tot intervalul de concentrații a oxidantului. Aceasta se explică prin faptul că în timpul procesului de oxidare a substratului are loc atât oxidarea cât și mineralizarea compușilor organici intermediari cu formarea de acid hidroxobenzoic, CO_2 si H_2O, oxidarea căruia decurge mai lent și se oxidează cu mult mai greu în asemenea condiții.

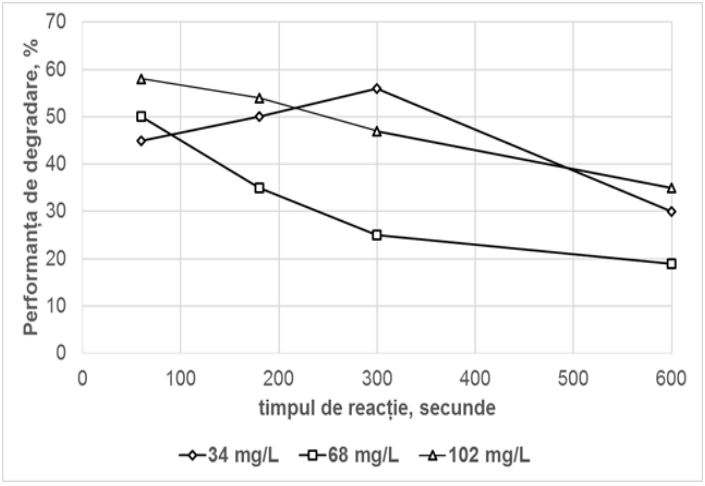


***Fig. 3.** Performanța degradării (%) AMX în funcție de timpul de reacție la diferite concentrații de oxidant; $[AMX]_0$=200 mg/L, $[TiO_2]_0$=200 mg/L, pH=3,8, UV-C.*

Ca rezultat, concentrația lui se micșorează nesemnificativ și, de aceea, valorile consumului chimic de oxigen, practic, nu se schimbă. Aceasta ne indică despre o concentrație permanentă de compuși organici neoxidați, nivelul cărora depășește concentrația maxima

admisibila de deversare (Fig. 4).

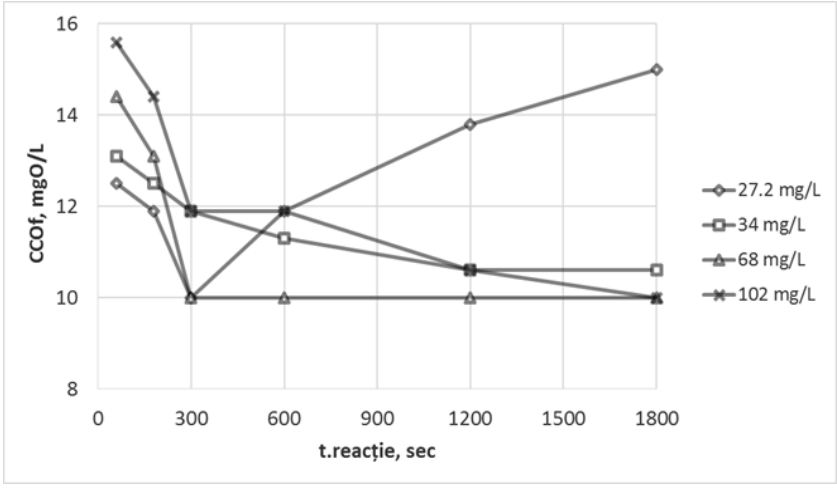


Fig. 4. *CCO remanent în funcție de timpul de oxidare la diferite concentrații de oxidant; $[AMX]_0$ = 200 mg/L, $[TiO_2]_0$ = 200 mg/L, pH = 3,8, UV-C, CCO_i = 470 mgO/L.*

Ca rezultat al procesului de oxidare fotocatalitică, valorile CCO după 60 s au fost de 12,5, 13,1, 14,4, 15,6 mgO/L, iar după 300 s au scăzut nesemnificativ până la 10-12 mgO/L. Conform digramei (Fig. 5) se observă că timpul de iradiere influențează performanța de degradare a antibioticului, la fel, este influențat și de energia razelor UV.

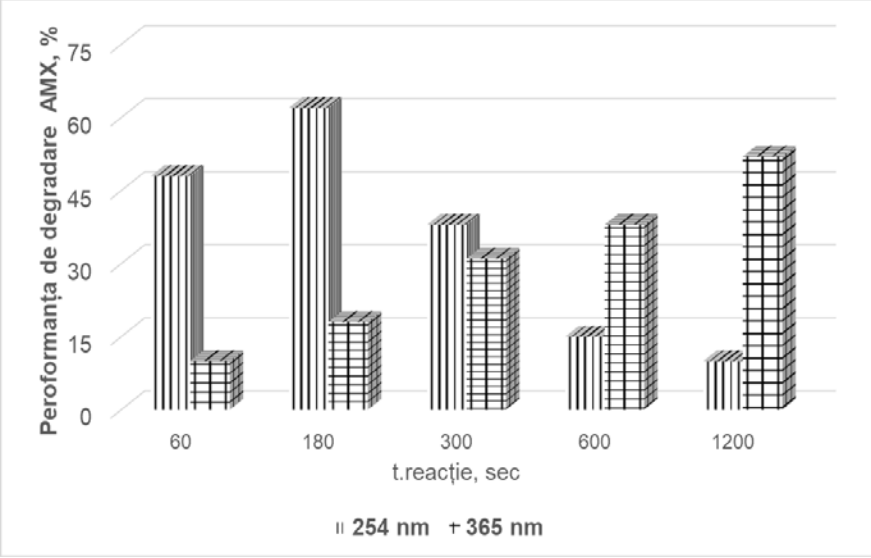


Fig. 5. *Degradarea AMX (%) în funcție de timpul de reacție; $[AMX]_0$ = 212 mg/L, pH = 3,8, $[TiO_2]_0$ = 200 mg/L, $[H_2O_2]_0$ = 1,0 mM.*

Astfel, același sistem iradiat la 254 nm are o degradare de 60,9 % timp de 180 s, iar în timp gradul de degradare se micșorează treptat. La iradiere cu raze UV-A, din contra performanța procesului de oxidare crește treptat timp de 20 min, de la 10 până la 52 %.

Amoxicilină are o absorbanța maximă la 245 nm, astfel la iradiere cu UV-C poate avea loc fotocataliza directă, iar, în continuare, viteza acestui proces scade. La iradierea cu raze UV-A, probabil că, în timp se activează catalizatorul și are loc formarea speciilor active, care duc la creșterea performanței procesului de oxidare a AMX.

3.5. Influența concentrației amoxicilinei

Deși AMX în apele uzate municipale se găsește în concentrații mici (ng/L-mg/L), însă este destul de ridicată în efluentul apelor reziduale farmaceutice. Pentru elaborarea unor potențiale metode eficiente de înlăturare, concentrația amoxicilinei în soluțiile de lucru a fost variată de la 100 până la 300 mg/L. În intervale de concentrații mai mici de o 100 mg/L s-au realizat o serie de studii anterioare.

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. Influența concentrației inițiale de amoxicilină asupra eficienței eliminării a fost studiată prin variație concentrațiilor de amoxicilină de la 200 până la 300 mg/L, la un raport eficient între concentrația inițială (mol/L) de H_2O_2 și concentrația inițială de AMX (mol/L) de 3 la 1.

Conform Figurii 6, se poate observa că viteza de oxidare a antibioticului depinde esențial de concentrația inițială a peroxidului de hidrogen, în special, pentru concentrația amoxicilinei de 200 mg/L, însă, la fel, depinde și de concentrația inițială a substratului.

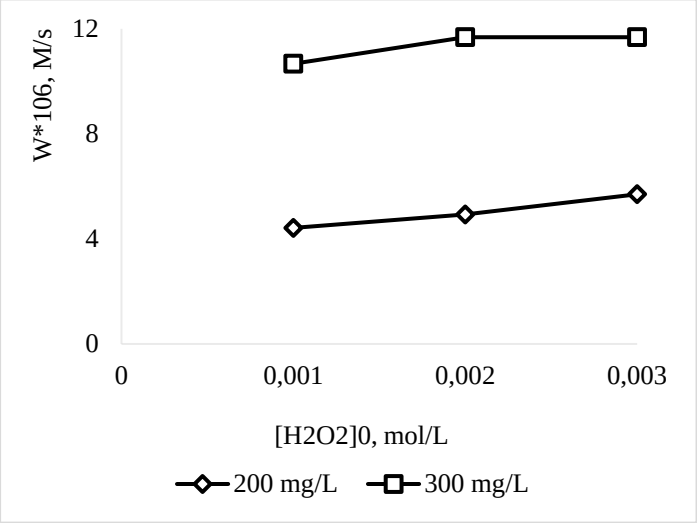
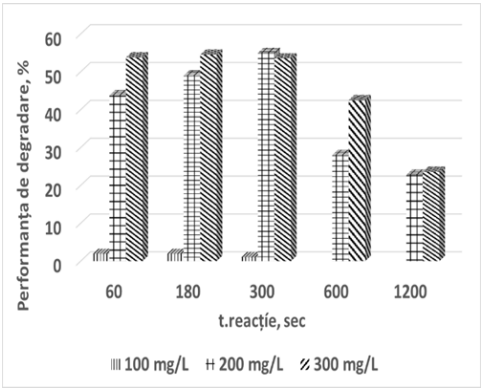


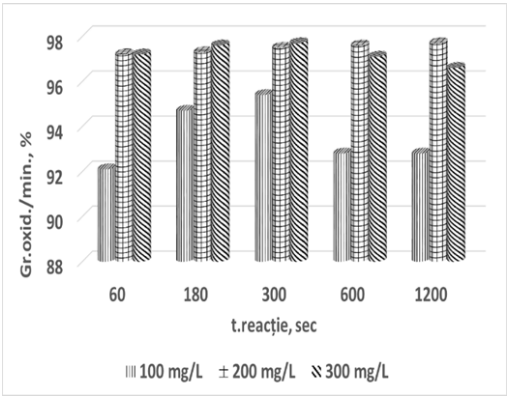
Fig. 6. *Dependenta vitezei de oxidare a AMX în funcție de concentrația oxidantului la diferite concentrații inițiale de substrat (200 și 300 mg/L de AMX); $[TiO_2]_0$ = 200 mg/L, pH = 3,8, UV-C, t = 60 s.*

La o concentrație mai mare de amoxicilină (300 mg/L), viteza de reacție se dublează și este de $11{,}68 \cdot 10^{-6}$ M/s^{-1} față de viteza de reacție pentru concentrația AMX de 200 mg/L ($5{,}7 \cdot 10^{-6}$ M/s^{-1}). Această creștere poate fi explicat prin faptul că la concentrații mai mici de AMX

siturile active de pe suprafața fotocatalizatorului sunt parțial ocupate de molecule adsorbite astfel, transferul de masă a substratului este limitat.



a – Performanța de degradare



b – Gradul de oxidare/mineralizare

Fig. 7. *Eficiența de epurare a antibioticului în funcție de timpul de foto-oxidare la diferite concentrații inițiale de substrat (100, 200 și 300 mg/L de AMX);*
$[TiO_2]_0$ = 200 mg/L, $[H_2O_2]_0$ = 34 mg/L, pH=3,8, UV-C.

Conform datelor rezultate după procesul de oxidare fotocatalitică, Figura 7, performanța de degradare a AMX este de 1-2% pentru concentrația substratului de 100 mg/L, iar pentru 200 și 300 mg/L, gradul de degradare este de 55% după 300 secunde și, respectiv, 65% după 180 secunde conform diagramei prezentate în Figura 7a.

Procesul de oxidare (Figurii 7b) este cu mult mai eficient față de procesul de degradare. În următoarele etape de oxidare a amoxicilinei, se oxidează și se mineralizează compușii organici intermediari, iar în rezultat eficiența este de peste 90%, iar în funcție de timpul de expunere crește până la 92-95% pentru 100 mg/L AMX și, în medie, 97-98% pentru restul concentrațiilor de antibiotic.

Gradul de oxidare/mineralizare se mărește nesemnificativ odată cu mărirea timpului de oxidare de la 60 secunde până la 1200 secunde. Epurarea are loc până la 97%, iar concentrația compușilor remanenți este de 11,9-12,5 mgO/L, conform rezultatelor prezentate în Figura 7, ceea ce ne indică despre prezența unor compuși organici stabili, care sunt greu oxidabili în condițiile de mai sus [18].

Ca rezultat al cercetărilor s-a determinat că atât viteza de oxidare (Tab. 1), cât si performanța de degradare depind de concentrația inițială a antibioticului. Însă, la fel, performanța de epurare depinde și de concentrația reactanților (Tab. 2).

Tabelul 1

Influența concentrației inițiale a amoxicilinei asupra vitezei de fotoxidare în faza apoasă; $[TiO_2]_0$ = 200 mg/L, $[H_2O_2]_0$ = 34 mg/L, pH=3,8, t = 60 s

C_0AMX, mg/L	AMX/TiO_2/ H_2O_2/UV-C		AMX/TiO_2/ H_2O_2/UV-A	
	$W \cdot 10^6$, Ms^{-1}	$k \cdot 10^2$, s^{-1}	$W \cdot 10^6$, Ms^{-1}	$k \cdot 10^2$, s^{-1}
106	0,09	3,13	0,09	0,38
212	4,20	6,80	4,83	1,20
304	7,40	8,40	9,90	1.83

Activitatea fotocatalitică a semiconductorilor depinde mult de procesul de formare a sarcinilor electrice fotodegradate (e/h) şi de rata de recombinare a lor, care depinde de structura şi de natura fotocatalizatorului. Deși, TiO_2 are activitate fotocatalitică mare, există două dezavantaje principale care limitează aplicarea sa practică largă. Aceste limitări includ dinamica nefavorabilă a purtătorilor de sarcină fotogenerați (recombinarea rapidă a electronilor și a găurilor) și absorbța slabă a luminii vizibile. Banda interzisă largă de TiO_2 (3,0–3,2 eV) limitează utilizarea TiO_2 doar la lumina UV (lungimi de undă mai scurte de 390 nm). Se știe că lumina UV reprezintă doar 3-5% din lumina solară, iar lumina vizibilă constituie 45% din spectrul solar. Utilizarea luminii solare este foarte importantă atunci când este implementată la scară industrială pentru a realiza un proces rentabil și durabil. Este evident că pentru utilizarea de succes a TiO_2 sub acțiunea luminii vizibile este necesar de modificat compoziția fotocatalizatorului pentru a extinde absorbția razelor din regiunea vizibilă a spectrului solar.

Tabelul 2

Dependența concentrației substratului de concentrația reactanților; $[TiO_2]_0$ = 200 mg/L, $[H_2O_2]_0$ = 34 mg/L, pH = 3,8, UV-C, t = 60 s

C_0AMX, mg/L	$W \cdot 10^6$, Ms^{-1}	$k \cdot 10^2$, s^{-1}	P, %	Oxid/min, %
	AMX/TiO_2/H_2O_2/UV			
106	0,91	0,38	20,0	95,2
212	4,83	1,18	50,9	96,8
304	9,90	1,18	66,7	96,6
	AMX/TiO_2/UV			
106	2,10	1,0	45,2	97.1
212	3,69	8,2	39,1	96,0

304	7,30	1,0	48,0	96,7
	AMX/UV			
106	2,69	1,4	57,5	97.6
212	4,01	9,2	42,4	96,7
304	9,12	1,6	61,2	97,4

Pentru mărirea activității fotocatalitice a dioxidului de titan se aplică metoda de dopare a lui cu diferite metale de tranziție sau se obține la amestecarea lui cu oxizi ai acestor metale de tranziție (obţinerea fotocatalizatorilor micşti). Adaosul de diferite metale de tranziție, ca Pt^{+}, Li^{+}, Zr^{2+}, Cd^{2+}, Ag^{+}, CO_3^{+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Al^{3+} etc. duce la mărirea activității fotocatalitice a dioxidului de titan pe contul reducerii recombinării sarcinilor de pe banda de valență şi de conducere. Acesta favorizează formarea radicalilor OH fie prin modificarea proprietăților la suprafața catalizatorului, fie prin crearea unor site active, prezentate de defectele din structura catalizatorului, favorizând astfel reacțiile la suprafață prin adsorbția lor selectivă. Cuplarea TiO_2 cu un alt semiconductor (SnO_2, ZrO_2, ZnO, SiO_2, CdS) pentru a obține heterojoncțiuni contribuie, de asemenea, la o mai bună separare a purtătorilor de sarcină și îmbunătățește utilizarea luminii vizibile.

De aceea, în continuare, a fost studiat procesul de oxidare a amoxicilinei cu peroxidul de hidrogen in prezenta catalizatorului de dioxid de titan amestecat cu dioxid de zirconiu (Tab. 3).

Tabelul 3

Compararea performanțelor fotocatalizatorilor;
$[AMX]_0$ = 200 mg/L, $[H_2O_2]_0$ = 34 mg/L, pH = 3,8, UV-C, t = 60 s

Doza de TiO_2, mg/L	$W \cdot 10^6$, Ms^{-1}	$k \cdot 10^2$, s^{-1}	P, %	Oxid/min, %
	AMX/TiO_2/H_2O_2/UV			
200,0	4,70	1,00	47,0	95,8
300,0	3,65	0,75	36,0	97,6
400,0	3,19	0,63	31,6	98,0
Doza de ZrO_2, mg/L	AMX/TiO_2/ ZrO_2/H_2O_2/UV			
25,0	4,01	0,85	40,0	97,1
50,0	4,70	1,00	47,0	96,4
100,0	6,48	1,77	65,6	97,1
200,0	6,98	2,00	70,8	96,9

Conform rezultatelor din Tabelul 9, se poate observa că viteza de oxidare a AMX se mărește cu mărirea dozei oxidului de zirconiu de la 25 până la 200 mg/L și este cu mult mai mare decât la oxidarea SM în lipsa lui, având aceiași concentrație a oxidului de titan în sistem. De exemplu, viteza de oxidare a antibioticului la folosirea amestecului de 200 mg/L de TiO_2 cu 100 mg/L de ZrO_2 este aproape de 2 ori mai mare față de viteza de oxidare la folosirea oxidului de titan cu concentrația de 300 mg/L. Natura razelor UV nu influențează semnificativ procesul de oxidare fotocatalitică și, respectiv, se observă aceleași legități.

Astfel constatăm că performanța procesului și viteza de oxidare a amoxicilinei cu peroxidul de hidrogen in prezenta dioxidului de titan la iradierea cu raze UV se mărește cu mărirea timpului de oxidare, concentrației peroxidului de hidrogen, a antibioticului si trece prin maximum la valoarea pH-3,5-4,0. Raportul optim dintre concentrația peroxidului de hidrogen și concentrația AMX este de 3: 1. S-a stabilit că viteza de oxidare depinde de lungimea de undă a razelor UV (254 și 365 nm), iar gradul de oxidare/mineralizare se micșorează în timp la iradierea cu raze UV-C și crește la iradiere cu raze UV-A.

3.6. Oxidarea fotocatalitică eterogenă a cefalexinei în sistemele: CLX/TiO_2/UV, CLX/TiO_2/UV/H_2O_2, CLX/TiO_2/ZrO_2/UV, CLX/TiO_2/ ZrO_2/UV/H_2O_2

Procesul de oxidare și degradare a CLX depinde de mulți parametri fizico-chimici, care afectează performanța, de exemplu, concentrația de poluanți organici, doza de fotocatalizator, intensitatea luminii, pH-ul soluției de reacție etc. Astfel, condițiile de realizare a procesului de oxidare ar trebui să fie proiectate corespunzător, parametrii trebuie să fie testați și optimizați, astfel încât performanța maximă de oxidare/mineralizare să poată fi realizată, menținând costurile la minimum.

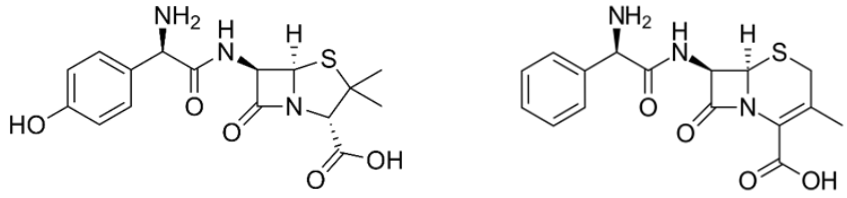
Degradarea cefalexinei prin oxidare eterogenă s-a realizat la pH de 3,8 (care a fost stabilit experimental ca pH optim), concentrația CLX de 50 mg/L și a H_2O_2 de 3,4 mg/L și iradiere cu raze UV-A, utilizând modelul cinetic de ordin pseudo întâi. Conform cercetărilor, s-a stabilit că procesele eterogene au eficiență ridicată la iradiere cu raze monocromatice de tip UV-A deoarece semiconductorul de dioxid de titan nu poate fi activat decât de razele cu lungimea de undă $\leq$ 390 nm.[2].

Pentru a determina efectul concentrației fotocatalizatorului asupra degradării CLX, s-au testat 3 valori: 25, 50 și 100 mg/L pentru sistemul CLX/TiO_2/UV. S-a determinat că la concentrația de 50 mg/L CLX s-a degradat 65%, iat mineralizarea a atins 90% în prezența a 25 mg/L TiO_2. Creșterea suplimentară a concentrației de TiO_2 peste 25 mg/L nu a produs o îmbunătățire semnificativă a procesului de degradare și oxidare/mineralizare a antibioticului. Acest lucru poate fi atribuit reducerii pătrunderii luminii, creșterii dispersiei luminii, aglomerării și sedimentării la o concentrație mai mare de catalizator.

Prin urmare, optimizarea dozei de TiO_2 este importantă deoarece reduce costul TiO_2 utilizat în degradarea fotocatalitică a CLX [17]. Constantele de viteză (k) obținute în funcție de doza de catalizator (25, 50 și 100 mg/L și timpul de 30 min) au fost 0,0166, 0,0111 și 0,0055 s^{-1}, iar performanța de mineralizare de 65, 66 și 67% corespunzător.

Astfel constatăm că și constantele de viteză la fel se micșorează odată cu creșterea concentrației de TiO_2. Din rezultatele experimentale prezentate cu privire la performanța de mineralizare a AMX si a CLX constatăm că CLX se oxidează mai greu. În sistemele $CLX/TiO_2/UV/H_2O_2$ și $CLX/TiO_2/UV$ performanța de mineralizare este, în jur, de 76%, iar pentru AMX - 96%. Astfel, se poate constata, ca viteza si gradul de degradare/mineralizare a antibioticelor (AMX și CLX) depinde de structura inelului benzenic si de prezența substituentilor din inelul benzenic, care intră în compozitia antibioticului. Substituentii de ordinul 1 duc la marirea densitatii electronice si la marirea reactivitatii, astfel ca rezultat se mareste viteza de oxidare si degradare, iar prezenta substituentilor de gradul 2 duce la micsorarea vitezei de oxidare si degradare a antibioticelor.

Din structurile prezentate în Figura 8, se observă că AMX conține substituenti de ordinul 1 (OH-), iar CLX nu conține astfel de substituienți în inelul benzenic. Deoarece reactivitatea inelului benzenic se măreste datorită măririi densității electronoce din benzen prin prezența substituentilor de ordinul I, viteza de oxidare a AMX este mai înaltă fața de viteza de oxidare a CLX.



(a) **(b)**

Fig. 8. *Structura chimică a amoxocilinei (a) și cefalexinei (b)*

Prezența oxidantului (H_2O_2) a condus la scăderea eficienței de degradare/mineralizare de la 66 până la 61% pentru degradare și de la 82 la 76% pentru mineralizare. Cinetica procesului s-a realizat cu o viteză de reacție de 1,46.10-6 $molL^{-1}s^{-1}$, cu o contanta de vietza k de 0,0160 s^{-1} și timpul de înjumătățire de 43 s.

Ca rezultat al cercetărilor s-a constatat că atât viteza de oxidare, cât si performanța de degradare/mineralizare depind de concentrația inițială a CLX. Astfel, la oxidarea $CLX/TiO_2/UV$ cu concentrația CLX de 50, 100 și 200 mg/L rezultă o degradare de 66, 63 și 60% cu o viteza de reacție de 1.45, 2.95 și, respectiv 5,28 $\cdot 10^{-6}$ $molL^{-1}s^{-1}$, k de 0,0166, 0,0171 și 0,0249 s^{-1} și timpul de înjumătățire 41, 62 și 124 s.

Pentru mărirea activității fotocatalitice a TiO_2 se aplică metoda de dopare cu diferite metale de tranziție sau se utilizează amestecuri de TiO_2 cu dioxizi ai metalelor de tranziție (obținerea fotocatalizatorilor micști). Adaosul unor metale de tranziție cum ar fi: Pt^+, Li^+, Zr^{2+}, Cd^{2+}, Ag^+ etc. duce la mărirea activității fotocatalitice a dioxidului de titan pe contul reducerii recombinării sarcinilor de pe banda de valență şi de conducere. Acesta favorizează formarea radicalilor OH fie prin modificarea proprietăților la suprafața catalizatorului, fie prin crearea unor site active, prezentate de defectele din structura

catalizatorului, favorizând astfel reacțiile la suprafață prin adsorbția lor selectivă [2,13].

Tabelul 4

Îndepărtarea CLX prin oxidare eterogenă; $[CLX]_0$= 50 mg/L, $[TiO_2]_0$ = 50 mg/L, $[ZrO_2]_0$ = 25 mg/L, $[H_2O_2]_0$ = 3,4 mg/L, pH= 3,8, UV-A, j=0,5 Am^2, t = 60 s

	$W \cdot 10^6$, $molL^{-1}s^{-1}$	k, s^{-1}	$\tau_{1/2}$, s	P, %	Oxid/min, %
CLX/TiO_2/UV	0,75	0,006	115	31	76
CLX/TiO_2/UV /H_2O_2	0,75	0,006	115	31	76
CLX/TiO_2/ZrO_2/UV	0,76	0,007	99	32	82
CLX/TiO_2/ZrO_2/UV/H_2O_2	0,75	0,006	115	31	81
Energie electrică					
CLX/TiO_2/UV	0,80	0,007	99	33	82
CLX/TiO_2/UV/ H_2O_2	0,93	0,008	87	40	82
CLX/TiO_2/ZrO_2/UV	1,03	0,009	77	47	82

În continuare, a fost studiată degradarea CLX prin oxidarea cu dioxid de titan în amestec cu dioxid de ziconiu CLX/TiO_2/ZrO_2/UV, CLX/TiO_2/ZrO_2/UV/H_2O_2. Concentrația CLX a fost 50 mg/L, TiO_2-25 mg/L și s-au testat 2 concentrații de ZrO_2 (25 și 50 mg/L) la valoarea pH-ului 3,8. Ca rezultat al cercetărilor, s-a constatat că prezența metalului de tranziție nu schimbă performanța de degradare, rezultând o constantă de viteză de 0,0165 s^{-1}. Prezența peroxidului de hidrogen, la fel, nu a schimbat rata de înlăturare a CLX. Însă gradul de mineralizare a CLX se mărește cu 5% comparativ cu sistemele care conțin doar fotocatalizator CLX/TiO_2/UV, CLX/TiO_2/UV/H_2O_2 []10,11.

Rezultatele acestui studiu, precum și datele din literatura de specialitate indică o eficiență ridicată a metodelor fotocatalitice în degradarea oxidativă a poluanților organici în mediile acvatice [14,16,19]. Rezultatele experimentale relevă că procesul de îndepărtare a CLX ar putea fi descris prin reacție pseudocinetică de ordinul 1. Conform literaturii de specialitate, ca rezultat al degradării se reduce activitatea antibacteriană prin acțiunea radicalilor hidroxil asupra nucleul penicilinei, scade toxicitatea și se formează metaboliți, care nu posedă activitate antimicrobiană.

3.7. Legitățile cinetice de transformare a antiinflamatorului (diclofenac sodic) în procesele de oxidare/mineralizare fotocatalitică eterogenă

Diclofenacul sodic (2-[2-(2,6-dicloranilino)fenil]acetat de sodiu) este unul dintre cele mai utilizate medicamente antiinflamatoare nesteroidiene utilizat pe scară largă ca analgezic, antiartritic și antireumatic. Nivelul ridicat de consum al acestui medicament (1000 tone anual) duce la valori ridicate în apele municipale. Diclofenacul sodic, în calitate de medicament a fost inclus legal în lista de supraveghere a substanțelor poluante din cadrul Directivei 2013/39/UE în ceea ce privește substanțele prioritare din domeniul politicii ape. Standardele de calitate a mediului ambiant pentru diclofenacul sodic sunt 100 ng/L pentru

apele din râuri și lacuri și 10 ng/L pentru apele marine.

Diclofenacul sodic (DFC) se caracterizează prin biodegradabilitate scăzută și persistență ridicată în stațiile de epurare a apelor uzate, ceea ce duce la bioacumularea sa în apele de suprafață, sedimente și nămoluri. Având o compoziție complexă, este dificil de îndepărtat prin metode convenționale sau biologice, iar aplicarea proceselor de oxidare avansată (AOPs) este o alternativă eficientă pentru reducerea sau eliminarea lui din efluenții reziduali. Se cunoaște că viabilitatea acestor metode depinde de sursa de formare a radicalilor OH.

Rezultatele raportate cuprind studiul legităților cinetice a proceselor de oxidare avansată a DCF prin oxidare catalitică eterogenă la iradiere cu raze UV-C și UV-A în sistemele DCF/UV, DCF/H_2O_2/UV, DCF/TiO_2/UV, DCF/TiO_2/H_2O_2/UV.

Degradarea diclofenacului sodic din soluțiile apoase prin aplicarea fotolizei și a proceselor de oxidare avansată (POA) a fost estimată prin studierea cineticii procesului catalitic (vitezele de reacție (W, $molL^{-1}s^{-1}$), determinarea constantelor de viteză (kt, s^{-1}), timpului de înjumătățire ($\tau_{1/2}$, s) și a mecanismelor de oxidare. Procesul de degradare a fost monitorizat după variația concentrației de DCF și a valorilor CCO, în funcție de diferiți parametri fizico-chimici, cum ar fi: timpul de reacție, valoarea pH-ului, concentrația oxidantului (H_2O_2), a catalizatorului (TiO_2), concentrația inițială a substratului (DCF), intensitatea razelor UV (254 nm și 365 nm).

În procesul eterogen de oxidare fotocatalitică cu TiO2, valoarea pH-ului poate afecta încărcătura de suprafață a catalizatorului, dimensiunea agregatelor, precum și pozițiile benzilor de valență și de conducție. Pentru a stabili valoarea optimă a pH-ului, s-a studiat degradarea/mineralizarea sistemelor model cu concentrația de 50 mg/L de DCF la 3 valori diferite de pH (4.0, 6.5 și 7.5), iar concentrația inițială a catalizatorului de 0,1 g/L. Ca rezultat, degradarea DCF în primele 60 s de reacție, se schimbă nesemnificativ pentru toate trei valori. Cu toate acestea, la un timp mai mare de reacție, se înregistrează o îmbunătățire evidentă în activitatea fotocatalitică la pH acid egal cu 4.0 (W de $0{,}71\cdot10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$) comparativ cu viteza de $0{,}5\cdot10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$ pentru pH 6,5 și $0{,}44\cdot10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$ pentru 7,5.

3.7.1. Influența intensității razelor UV asupra degradării diclofenacului sodic

Pentru a observa efectul fotolizei diclofenacului sodic la iradiere cu raze UV, experimentul a fost efectuat la o concentrație inițială de 50 mg/L soluție de DCF și pH 2,5. La fotoliza directă și indusă a DCF din soluție apoasă cu raze UV ($\lambda < 400$ nm), s-a constatat că în cazul iradierii cu raze UV-C, procesul de oxidare decurge mai intens, parametrii cinetici de degradare/mineralizare sunt mai mari: constanta vitezei de reacție (k) fiind de $4{,}8\cdot10^{-3}$ s^{-1} și viteza de reacție de $5{,}05\cdot10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$, comparativ cu constanta vitezei de reacție (k) de $2{,}6\cdot10^{-3}$ s^{-1} și viteza de reacție de $3{,}33\cdot10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$, obținute la iradierea sistemelor model cu raze UV-A. Aceasta diferență în viteza proceselor de oxidare între razele UV-C și UV-A se poate explica prin faptul că DCF are maximul de absorbție la $\lambda = 276$ nm, ceea ce se

încadrează în intervalul de absorbție a razelor UV-C. Lipsa în structură a grupărilor capabile să absoarbă în domeniul radiațiilor solare cu λ = 300÷400 nm, reduc susceptibilitatea substratului la fotoliza directă, astfel n-au fost remarcate schimbări ale concentrației inițiale a substratului, de unde s-a dedus că energia radiațiilor UV-A (λ = 315÷400 nm) nu este suficientă pentru a genera transformări aleDCF. În baza rezultatelor experimentale obținute, în continuare, soluția de diclofenac sodic se va iradia cu raze UV-C, în vederea obținerii unor performanțe înalte de degradare/mineralizare [4,12].

3.7.2. Influența naturii catalizatorului asupra degradării antiinflamatorului

Pentru a stabili influența naturii catalizatorului asupra cineticii de degradare/mineralizare, s-au studiat diferite tipuri de sisteme model (Tab. 5).

Tabelul 5

Înlăturarea DCF (50 mg/L) din soluții apoasă în funcție de natura catalizatorului; UV-C, $[H_2O_2]_0$ = 0,34 mg/L, $[TiO_2]_0$ = 0,1 g/L, t = 600 s, 25 ^{0}C

Sisteme model	P, %	Oxid/min, %	$k \cdot 10^3$, s^{-1}	$W \cdot 10^6$, $molL^{-1} s^{-1}$	$\tau_{1/2}$, s
DCF/UV	5,2	77,9	0,5	0,08	1386
DCF/H_2O_2/UV	58,3	77,1	1,14	1,50	608
DCF/TiO_2 /UV	32,7	92,9	0,54	0,71	1290
DCF/TiO_2/H_2O_2/UV	14,0	82,4	0,16	0,23	4359

Soluția de diclofenac sodic poate fi supusă procesului de transformare prin fotoliză directă la iradiere cu raze UV-C, datorită faptului că absoarbe în domeniul radiațiilor ultraviolete la λ = 276 nm. Însă parametrii cinetici de degradare prin fotoliză directă sunt mai scăzuți comparativ cu parametrii obținuți la foto-oxidarea în sistemul DCF/H_2O_2/UV timp de 10 min, deoarece procesul de oxidare are loc nu numai prin absorbția razelor UV-C de DFC, dar și oxidarea cu radicalii OH. Un potențial mecanism de oxidare a poluantului la fotoliza directă este redat de ecuația 11 și 12. Absorbția luminii poate promova o moleculă fotosensibilizată prezentă în sistem. Ca rezultat, la absorbția unei cuante de lumină, DCF poate fi transformat la starea sa de singlet sau la starea de triplet excitat (Ec. 11), iar o varietate de căi pot dezactiva astfel de tripleți. Una dintre ele duce la formare oxigenului molecular singlet atunci când energia se transferă la oxigen (Ec. 12). Oxigenul singlet este o formă excitată de oxigen, care poate reacționa rapid cu anumiți acceptori, formând adesea produse peroxidice. Astfel, ecuația 12 duce la stabilizarea moleculei de DCF și micșorarea parametrilor cinetici.

$$DCF + h\upsilon \rightarrow {}^1DCF^* + {}^3DCF^* \quad (11)$$

$${}^3DCF^* + O_2 \rightarrow DCF + {}^1O_2 \quad (12)$$

În prezența peroxidului de hidrogen, pentru sistemul DCF/H_2O_2/UV s-a obținut o

performanță de degradare/mineralizare mult mai mare (58%), iar cinetica de conversie a DCF are loc cu o viteză de reacție de trei ori mai mare ($1,5 \cdot 10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$) comparativ cu sistemul DCF/UV ($0,08 \cdot 10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$). Fotoliza UV-C a H_2O_2 este considerată a fi cea mai simplă și eficientă modalitate de generare in situ a radicalilor OH, particule cu potențial oxidativ înalt (E_0=2,8 V). Ca rezultat al fotolizei directe a H_2O_2, conform mecanismului redat de ecuația 13, are loc scindarea homolitică a moleculei de H_2O_2 cu formarea a doi radicali OH per moleculă, deși se consideră că doar unul este implicat în degradarea substanțelor organice, în timp ce celălalt suferă transformări după un mecanism radicalic în lanț. Datorită faptului că DCF are absorbanță maximă în regiunea UV-C (λ = 276 nm), se supune fotolizei directe, concurând cu oxidantul (H_2O_2) prezent în soluție pentru energia emisă. Prin urmare, cinetica de conversie sporită poate fi atribuită efectului combinat al ambelor mecanisme (Ec. 14).

$$H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow 2\ HO\bullet \quad (13)$$

$$DCF + \cdot OH \rightarrow \text{produși de degradare} \quad (14)$$

Oxidarea eterogenă este o metodă eficientă de degradare și mineralizare a produselor farmaceutice. Mecanismele de interacțiune a compușilor organici cu dioxidul de titan sunt cunoscute în literatura de specialitate. Procesul de fotocataliză este determinat de iradierea catalizatorului cu raze UV-C, iar ca răspuns la absorbția acestor radiații se pot forma diferite particule oxidative (Ec. 3-8). Fotocatalizatorii nu sunt implicați direct în oxidarea și mineralizarea soluției de DCF, însă asigură condițiile necesare pentru formarea particulelor oxidantive.

O cinetică de conversie mult mai lentă a DCF observată în cazul sistemului DCF/UV/TiO_2 (W de $0,7 \cdot 10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$) în comparație cu sistemul DCF/UV/H_2O_2 (W de $1,5 \cdot 10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$), poate fi atribuită ratei de recombinare relativ ridicată a h^+ cu e^- și influenței scăzute a fotolizei directe. În sistemul aplicat DCF/UV/TiO_2, perechile electroni/găuri (e^-/h^+) sunt generate pe suprafața fotocatalizatorului (Ec. 3), cu formarea ulterioară a radicalilor OH (Ec. 4 și 6) sau OH^- cu găuri fotogenerate (Ec. 17). Astfel, în procesul fotocatalitic, DCF poate fi oxidat direct de găurile fotogenerate sau prin reacții conduse de radicalii OH. Însă, trebuie remarcat faptul că h^+ posedă un potențial de oxidare mai mic (E_0 = 2,53 V) decât potențialul radicalului OH (E_0 = 2,8 V) deși, timpul de înjumătățire a DCF din sistemul DCF/TiO_2/UV (1290 s) a fost de două ori mai mare decât a sistemului DCF/H_2O_2/UV. În prezența oxidantului DCF/ TiO_2/H_2O_2/UV, conversia DCF are loc cu o viteză de reacție mult mai mică ($0,23 \cdot 10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$) față de sistemul DCF/TiO2/UV ($0,71 \cdot 10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$), deoarece a crescut capacitatea de adsorbție a TiO_2 față de DCF în lipsa oxidantului.

3.8. Fotocataliza eterogenă la oxidarea amestecului de medicamente (antibiotice, antiinflamatoare) în prezența dioxidului de titan

3.8.1. Studiul influenței concentrației TiO_2 asupra procesului de oxidare foto-catalitică a unui amestec de medicamente

A fost studiată pe sisteme model influiența concentrației de dioxid de titan în prezența și absența peroxidului de hidrogen, la lungimea de undă de 254 nm și 365 nm în procesul oxidării unui amestec de medicamente. Parametrii pentru sistemele mixte studiate AMX : CLX : DFC au fost următorii: $[AMX : CLX : DFC]_0$ = 30 mg/L, pH = 4,5 (nemodificat), iradiere cu raze UV-C și UV-A, $[TiO_2]_0$ = 0,1, 0,05 și 0,025 g/L, $[H_2O_2]_0$ = 1 mM. Cercetările experimentale de oxidare catalitică eterogenă au fost realizate în aceleași condiții pentru diferite medicamente și a fost determinată variația concentrației lor în timp. În baza acestor rezultate a fost calculat gradul de oxidare al medicamentelor și inelelor aromatice într-un sistem fotocatalitic heterogen cu $[H_2O_2]$ = 1 mM și $[TiO_2]$ = 0,05 g/L (Fig. 9). Din Figura 1 se observă că cel mai înalt grad de oxidare este obținut pentru inelele aromatice, iar apoi pentru DCF. Gradul înalt de oxidare al inelelor aromatice din Figura 9 indică un nivel ridicat de conversie a intermediarilor de reacție în produși finali (H_2O, CO_2).

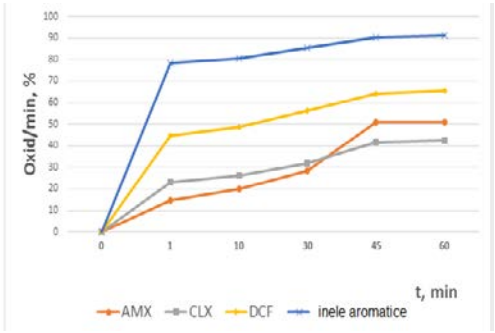


Fig. 9. *Variația în timp a gradului de oxidare a medicamentelor/ inelelor aromatice într-un sistem fotocatalitic heterogen cu TiO_2;*
[AMX : CLX : DCF] = 30 mg/L, UV-A, pH = 4,5, $[TiO_2]_0$ = 0,05 g/L, $[H_2O_2]_0$ = 1 mM

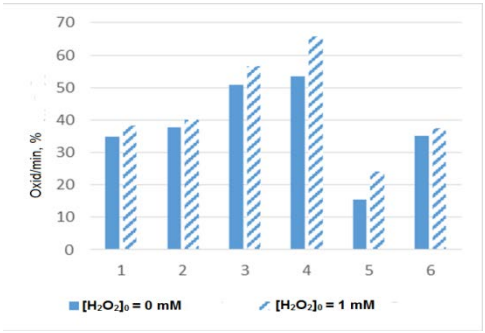


Fig. 10. *Oxidarea/mineralizarea în sistemul [AMX : CLX : DCF] = 30 mg/L în funcție de $[TiO_2]$:*
1 - 0,025 g/L, UV-C;
2 -0,025 g/L, UV-A;
3 - 0,05 g/L, UV-C; 4-0,05 g/L, UV-A; 5-0,1 g/L, UV-C; 6 - 0,1 g/L, UV-A

Prima etapă a procesului de fotocataliză este absorbția radiației UV de către catalizator cu formarea perechilor de electroni și golurilor (h+/e−) (Ec. 3). Cum a fost menționat procesul de oxidare al medicamentelor se realizează într-un reactor de tip deschis, ce se desfășoară în condiții aerobe, iar oxigenul poate să fie adsorbite pe suprafața catalizatorului. Prin urmare, electronii electrogenerați (Ec. 3), datorită puterii înalte de reducere, reduc oxigenul adsorbit pe suprafața TiO_2, dând astfel naștere generării ionului radical superoxid ($O2^{-}\cdot$) (Ec. 15). Invers, găurile pot să interacționeaze cu apa și anionii OH-, determinând oxidarea apei și/sau a speciilor adsorbite de HO^- în radicali OH (Ec. 16 și 17), care vor oxida ulterior compușii organici studiați.

$$TiO_2\,(e^-) + O_2 \rightarrow TiO_2 + O_2^{-}\cdot \quad (15)$$

$$TiO_2(h^+) + H_2O \rightarrow TiO_2 + \cdot OH + H^+ \quad (16)$$

$$TiO_2(h^+) + HO^- \rightarrow TiO_2 + \cdot OH \quad (17)$$

În Figura 10, sunt prezentate rezultatele procesului de oxidare fotocatalitică eterogenă a DCF în prezența și în absența peroxidului de hidrogen. Cum a fost menționat mai sus, procesul de oxidare are loc și în absența H_2O_2, deoarece are loc activarea oxigenului și formarea radicalilor hidroxil (Ec. 3, 15-17), dar în concentrații mai mici. Se observă că odată cu creșterea [TiO_2] în intervalul (0,025-0,1) g/L gradul de oxidare crește până la [TiO_2] = 0,5 g/L, iar la o concentrație de TiO_2 = 0,1 g/L se poate observa o scădere a gradului de oxidare. Acest lucru se datorează concentrației mari de dioxid de titan (0,1 g/L), care a dus la creșterea turbidității în soluție și interferenței asupra pătrunderii radiațiilor UV în sistem. La fel, s-a studiat oxidarea DCF în funcție de **λ,** la iradierea cu raze de diferite lungimi de undă (254 și 365 nm) și s-a constatat că la 365 nm gradul de oxidare este mai înalt (Fig. 10). Acest lucru se datorează faptului că TiO_2 absoarbe radiația în intervalul de lungimi de undă 300–400 nm. Concluzia dată a fost obținută la fel și la determinarea gradul de oxidare/mineralizare, al amestecului de medicamente, care a fost calculat din concentrația reziduală a substanțelor organice (CCO_{Cr}). Datele prezentate în Tabelul 6, indică un grad de oxidare mai înalt la λ = 365 nm (86,6%) comparativ cu procesul de oxidare la λ = 254 nm (79,4 %) la 60 min.

Tabelul 6

Gradul de oxidare/mineralizare al unui amestec de medicamente determinat după CCO_{Cr} cu [TiO_2] = 0,1 g/L în prezența și absența H_2O_2; [AMX : CLX : DCF] = 30 mg/L

t, min	*AMX : CLX : DCF/ TiO_2/UV-C*		*AMX : CLX : DCF/ TiO_2/UV-A*	
	[H_2O_2]$_0$ = 0 mM	[H_2O_2] = 1 mM	[H_2O_2] = 0 mM	[H_2O_2] = 1 mM
1	74,1	73,1	82,1	83,9
10	75,0	75,9	82,1	84,9
30	75,0	77,7	83,0	84,9
45	75,9	78,6	83,0	85,7
60	75,9	79,4	83,9	86,6

După cum se poate observa din Figura 11 și Tabelul 6, procesul de oxidare al unui amestec de medicamente decurge mai eficient la iradierea sistemelor model cu raze UV-A. Cum a fost menționat acest lucru se datorează faptului că TiO_2 absoarbe radiația în intervalul de lungimi de undă 300–400 nm. De asemenea, trebuie remarcat faptul că eficiența procesului (Fig. 11) este influiențată și de prezența H_2O_2 în sistem, deoarece utilizarea acestuia duce la producerea suplimentară a radicalilor OH. O creștere suplimentară a concentrației de TiO_2 peste 0,05 g/L nu a condus la o îmbunătățire semnificativă a proceselor de degradare și oxidare a amestecului de medicamente. Acest lucru se poate datora penetrării reduse, împrăștierii crescute a luminii, aglomerării și sedimentării TiO_2 la concentrații mai mari.

Astfel, optimizarea concentrației de TiO_2 poate facilita reducerea cantității de catalizator, precum și a costului. Concentrația radicalilor rezultați depinde direct de concentrația catalizatorului, dar până la o concentrație optimă. Excesul de catalizator reduce eficiența oxidării, deoarece unii radicali OH reacționează pentru a forma peroxid de hidrogen. Astfel, concentrația optimă de dioxid de titan a fost de 0,05 g/L. Principalele avantaje ale AOPs sunt că ele pot fi realizate la presiune și temperatură normală, posibilitatea de a folosi lumina solară pentru iradierea catalizatorului, costul scăzut și reutilizarea catalizatorului. Cu toate acestea, există și dezavantaje semnificative, cum ar fi dificultățile de atingere a radiațiilor uniforme pe întreaga suprafață a catalizatorului la scară mai mare sau necesitatea unui tratament ulterior de separare pentru recuperarea catalizatorului din suspensie, ceea ce face procesul mai costisitor.

3.8.2. Studiul influenței concentrației H_2O_2 asupra procesului de oxidare al medicamentelor

A fost studiat efectul concentrației de H_2O_2 în fotocataliza heterogenă a SM cu dioxid de titan sub acțiunea radiațiilor UV. Sistemul model a avut următorii parametri: [AMX : CLX : DCF] = 30 mg/L, pH = 4,5, iradiere cu raze UV-C și UV-A, [TiO_2] = 0,05 g/L, [H_2O_2] = 0,5, 1,0 și 1,5 mM. Oxidarea SM în prezența H_2O_2 și a radiațiilor UV duce la fotodisociarea homolitică a moleculei de peroxid de hidrogen, dând astfel naștere la doi radicali hidroxil (Ec. 18).

$$H_2O_2 \rightarrow 2\ OH^* \qquad (18)$$

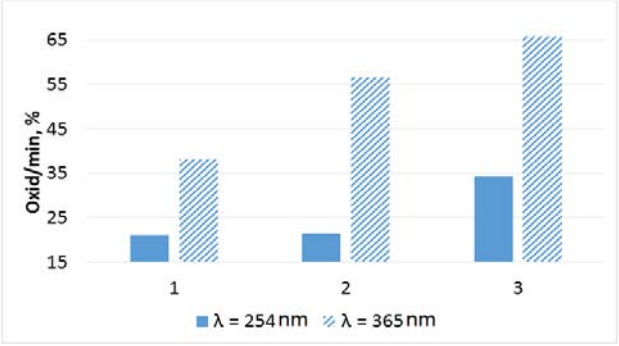


Fig. 11. *Gradul de oxidare al sistemului mixt [AMX : CLX : DCF]$_0$ = 30 mg/L la fotocataliza heterogenă cu TiO_2 în funcție de concentrația de H_2O_2; 1 – 0,5 mM, 2– 1 mM, 3 – 1,5 mM*

Din Figura 11, se observă că cu creșterea [H_2O_2] gradul de oxidare crește semnificativ. Acest efect se poate datora generării radicalilor hidroxil în concentrații mai mari, careduc la o creștere considerabilă a ratei de formare a radicalilor OH ca rezultat al interacțiunii H_2O_2 cu $TiO_2(e^-)$ generat, când dioxidul de titan este excitat la iradierea cu raze ce au o lungime de undă optimă (Ec. 4). Reacția dintre $TiO_2(e^-)$ și H_2O_2 generează radicali OH suplimentari, ușor accesibili pentru a contribuila creșterea vitezei în procesele de oxidare a SM.

În cecetările experimentale de oxidare fotocatalitică heterogenă cu TiO_2 a amestecului de SM s-au studiat sisteme model în prezența H_2O_2 și în absența acestui oxidant. În Tabelul 7 sunt prezentate rezultatele oxidării în absența H_2O_2, iar în Tabelul 8, în prezența oxidantului. Din Tabelul 7, se poate constata că cel mai înalt grad de oxidare la iradiere cu raze UV-A, în lipsa H_2O_2, îl are DCF (53,4 %), inelele aromatice la fel se oxidează comparativ bine (47,6%), iar AMX și CLX se oxidează mai greu. Aceste rezultate pot fi explicate reeșind din structura chimică a PE. Observăm că în lipsa H_2O_2 procesul de oxidare decurge, deoarece electronii fotogenerați (Ec. 3-6) pot fi, de asemenea, transferați direct pe O_2 dizolvat, apă, astfel, încât se formează radicali hidroxil, superoxid ($O_2^{-\cdot}$) (Ec. 15), care interacționează cu substraturile de oxidare.

Tabelul 7

Degradarea (%) unui amestec de SM în procesul fotocatalizei heterogene AMX : CLX : DFC/TiO_2/UV-C cu TiO_2 după determinarea concentrației SM

t, min	AMX : CLX : DFC/TiO_2/UV-C			
	AMX , $\lambda_{228\ nm}$	CLX , $\lambda_{260\ nm}$	DCF, $\lambda_{276\ nm}$	Inele aromatice, $\lambda_{280\ nm}$
1	33,3	28,1	46,5	40,5
10	41,1	34,1	53,8	46,9
30	51,2	42,5	64,1	56,7
45	27,5	29,3	54,7	47,6
60	28,6	27,4	53,4	45,7

La fel, au fost studiate procesele de oxidare ale acestor SM în prezența H_2O_2, într-un sistem heterogen cu TiO_2 la o concentrație de H_2O_2 = 1,5 mM, sub acțiunea radiațiilor UV-A, iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 8. Onform datelor din tabel, constatăm că gradul de oxidare este aproximativ de două ori mai înalt decît în lipsa H_2O_2: inele aromatice au un grad de oxidare de 91,4%, DCF-65,7%, AMX-51,0%, CLX-42,3%. În prezența H_2O_2 (Tab. 8) are loc electogenerarea suplimentară a radicalilor OH după interacțiunea $TiO_2(e^-)$ cu H_2O_2 (Ec. 4), care produc o oxidare mai înaltă.

Tabelul 8

Degradarea (%) unui amestec de SM (10 mg/L fiecare) în procesul fotocatalizei heterogene TiO_2; [H_2O_2] = 1,5 mM, [TiO_2] = 0,05 g/L, UV-A

t, min	AMX : CLX : DFC/TiO_2/H_2O_2/UV-C			
	AMX , $\lambda_{228\ nm}$	CLX , $\lambda_{260\ nm}$	DCF, $\lambda_{276\ nm}$	Inele aromatice, $\lambda_{280\ nm}$
1	14,7	23,1	44,8	78,3

10	20,1	26,2	48,8	80,7
30	28,6	32,0	56,5	85,5
45	51,0	41,6	64,4	90,4
60	51,0	42,3	65,7	91,4

Cinetica procesului de oxidare/mineralizare fotocatalitică a amestecului de medicamente a fost studiată, la fel, după variația în sistemul model a CCO_{Cr}, utilizând în acest scop metoda spectrofotometrică. Concentrația SM a fost de 10 mg/L pentru fiecare SM. Procesul a fost studiat în funcție de concentrația H_2O_2 (0,5, 0,1 și 1,5 mM) și de lungimea de undă a razelor incidente (λ = 365 nm, λ = 254 nm). Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în Tabelul 9.

Tabelul 9

Gradul de oxidare/mineralizare (%) al unui amestec de medicamente determinat de CCOCr într-un sistem heterogen cu TiO_2 (0,05 g/L) în funcție de concentrația H_2O_2

t, min	$[H_2O_2]_0$ = 0,05 mM		$[H_2O_2]_0$ = 0,1 mM		$[H_2O_2]_0$ = 1,5 mM	
	λ = 254 nm	λ = 365 nm	λ = 254 nm	λ = 365 nm	λ = 254 nm	λ = 365 nm
1	78,6	81,3	83,0	84,9	84,9	86,6
10	79,4	83,0	83,0	85,7	84,9	87,4
30	80,3	84,9	83,0	85,7	85,7	88,4
45	80,3	84,9	83,0	85,7	85,7	89,3
60	80,3	84,9	83,0	85,7	86,6	89,3

În baza rezultatelor prezentate în Tabelul 9, constatăm că oxidarea unui amestec de medicamente decurge mai eficient la o concentrație de peroxid de hidrogen de 1,5 mM și o lungime de undă a radiației UV egală cu λ = 365 nm. Cel mai înalt grad de oxidare/mineralizare este de 89,3% pentru inelele aromatice și nu variază foarte mult în funcție de $[H_2O_2]$. Astfel, constatăm că pentru fotocataliza heterogenă cu TiO_2, oxidarea unui amestec de medicamente are loc mai eficient la o lungime a radiației UV de λ = 365 nm, concentrația H_2O_2 = 1,5 mM și concentrația TiO_2 = 0,05 g/L. Creșterea în continuare a concentrației de H_2O_2 nu duce la mărirea gradului de oxidare/mineralizare, dar din contra, micșorarea lui. Eficiența oxidării/mineralizării componentelor la o creștere suplimentară a concentrației de H_2O_2 (mai mult de 1,5 mM) începe să scadă, deoarece H_2O_2 în exces poate reacționa cu radicalii OH prezenți pentru a forma apă și oxigen conform reacțiilor 18 și 19:

$$H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow HOO\bullet + H_2O \quad (18)$$

$$HOO\bullet + OH \rightarrow H_2O + O_2 \quad (19)$$

Astfel, un exces de H_2O_2 duce la o scădere a concentrației de radicali OH și, în consecință, la o scădere a ratei de degradare a componentelor. Prin urmare, este foarte important să se optimizeze doza de H_2O_2 adăugată pentru a maximiza viteza reacției de oxidare.

CONCLUZII

1. Performanța procesului si viteza de oxidare a amoxicilinei cu peroxidul de hidrogen in prezenta dioxidului de titan la iradierea cu raze UV se mărește cu mărirea timpului de oxidare, concentrația peroxidului de hidrogen, a antibioticului, depinde de lungimea de unda si de pH, trecând prin maximum la valoarea pH-3,5-4,0 pentru concentrația oxidului de titan de 200 mg/L.
2. S-a stabilit că performanța procesului si viteza de oxidare si degradare a amoxicilinei cu peroxidul de hidrogen in prezenta dioxidului de titan la iradierea cu raze UV, la lungimea de unda de 254 nm se mărește cu mărirea concentrației oxidantului și trece prin maximum la raportul dintre concentrația peroxidului și concentrația AMX de 3 :1, iar aceasta duce la mărirea vitezei de oxidare de 2,0-2,5 ori.
3. Viteza de oxidare se mărește odată cu mărirea lungimii de undă de la 254 la 365 nm, iar gradul de oxidare/mineralizare se micșorează si soluțiile se epurează numai la concentrații mari de dioxid de titan (300-400 mg/L) și concentrații mici de peroxid de hidrogen (0,8 mM).
4. În prezența oxidului de zirconiu, viteza de oxidare eterogenă a AMX crește pe măsură ce crește doza oxidului, însă se micșorează cu mărirea lungimii de undă de la 254 până la 365 nm.
5. S-a constatat, ca viteza de fotooxidare eterogenă, constantele de viteză si gradul de degradare/mineralizare a AMX sunt mai înalte comparativ cu a CLX, ceia ce este determinat de structura lor chimică, în special, structura inelului benzenic. AMX conține în structura inelului benzenic substituenti de ordinul 1 (grupe OH), care duc la marirea densitatii electronice si la marirea reactivității substratului, astfel ca rezultat se mareste viteza de oxidare si degradare a acestor poluanți.
6. Degradarea amestecului de SM în procesul oxidării fotocatalitice eterogene în sistemele SM/TiO_2/UV, SM/TiO_2/H_2O_2/UV cu scindarea inelelor benzenice și transformarea substraturilor în compuși mai simpli, depinde de mai mulți parametri și anume: concentrația peroxidului de hidrogen și a catalizatorilor, temperatură, timpul de reacție și valoarea pH-ului. Ca urmare a studiilor de laborator, condițiile de oxidare au fost optimizate în funcție de concentrația H_2O_2, TiO_2 și lungimea de undă a radiației UV pentru fotocataliză eterogenă. Condițiile optime stabilite sunt: [H_2O_2] = 1,5 mM, [TiO_2] = 0,05 g/L, λ = 365 nm.
7. S-a dovedit că influența concentrației H_2O_2 în timpul oxidării componenților sistemului influiențează în diferite moduri. Creșterea concentrației de H_2O_2 până la un anumit nivel duce la creșterea concentrației de radicali OH, care favorizează procesul de oxidare și cresc eficiența. Cu toate acestea, pe măsură ce concentrația de H_2O_2 crește în continuare, eficiența oxidării începe să scadă, deoarece H_2O_2 în exces poate reacționa cu radicalii

OH generați și forma apă și oxigen.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului național de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. GONTA, M.; MOCANU, L.; PORUBIN-SCHIMBATOR, V. *Advanced oxidation processes for mineralization of amoxicillin in aqueous solutions*. In: *Handbook of Research on Water Sciences and Society,* Chapter 14, IGI GLOBAL, 2022, 315-340. DOI: 10.4018/978-1-7998-7356-3.ch014

2. GONTA, M.; MOCANU, L.; DUCA, Gh. Redox technologies in wastewater treatment for removal of pharmaceutical (cephalexin) contaminants. In: Fundamental and Biomedical Aspects of Redox Processes, IGI Global, USA, 2023, Chapter 18, 400-416.

3. GONȚA, M.; MOCANU, L.; MATVEEVICI, V.; PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Procese de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili. În: *Chimie ecologică: istorie și realizări. Academicanul Gheoghe Duca, 70 ani de la naștere*, 2022, 176-199. ISBN 978-9975-15905-0.

4. MOCANU, L.; GONŢA, M.; MATVEEVICI, V. Degradarea/mineralizarea diclofenacului sodic din soluții apoase prin aplicarea fotolizei și a proceselor de oxidare avansată. *Studia Universitatis Moldaviae Seria (Științe Reale și ale Naturii),* 2022, 6(156), 172-181. DOI: 10.5281/zenodo.7445826

5. GONŢA, M.; MOCANU, L.; MATVEEVICI, V. Degradarea/mineralizarea antibioticelor în soluții apoase prin aplicarea proceselor de oxidare avansată. *Studia Universitatis Moldaviae Seria (Științe Reale și ale Naturii)*, 2022, 1(151), 70-78. ISSN 1814-3237. DOI: 10.5281/zenodo.6695787

6. PORUBIN–SCHIMBĂTOR, V.; GONŢA, M.; MOCANU, L. Oxidarea foto-catalitică cu reagentul Fenton a surfactantului anionic 2-etil-hexil sulfat de sodiu. *Buletinul Academiei de Ştiinţe a Moldovei. Ştiinţele vieţii*, 2021, 1(343), 166-173. ISSN 1857-064X.

7. PORUBIN–SCHIMBĂTOR, V.; GONŢA, M.; MOCANU, L. Oxidarea fotocatalitică omogenă și eterogenă cu TiO_2/H_2O_2 si Fe^{2+}/H_2O_2 (reagentul Fenton) a surfactantului cationic bromură de cetiltrimetilamoniu. *Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii)*, 2020, 6(133), 167-176. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X.

8. MOCANU, L.; GONŢA, M.; MATVEEVICI, V.; PORUBIN–SCHIMBĂTOR, V. Oxidarea fotocatalitică a amoxicilinei cu oxid de titan (IV) și peroxid de hidrogen.

Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii). 2020, 6(133), 157-166. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X.

9. MOCANU, L.; GONTA, M.; MATVEEVICI, V. Removal diclofenac sodium from aqueous solution by advanced oxidation process. In: *International Symposium "The Environment and The Industry", SIMI 2023, Book of Abstracts, section Sustainable Environmental Technologies*, 2023, 25-26. DOI: 10.21698/simi.2023.ab06.

10. GONTA, M.; MOCANU, L.; POPAZ, I. Removal mixture of drugs in aqueous solution by using titanium dioxide photocatalyst. In: *A bstract Book Scientific seminar Advanced Materials to Reduce the Impact oOf Toxic Chemicals on the Environment and Health, Chisinau*, 21 September, 2023, p. 45. DOI: 10.19261/admateh.2023.ab35

11. GONTA, M.; MOCANU, L.; POPAZ, I. Oxidation/mineralization of drugs in mixed systems by applying heterogeneous photocatalytic processes. In: *Abstract Book National Conference with international participation „Natural sciences in the dialogue of generations", September 14-15, 2023, Chisinau, Republic of Moldov*a, p. 156. ISBN 978-9975-3430-9-1.

12. MOCANU, L.; GONTA, M.; POPAZ, I. Degradarea diclofenacului de sodiu din soluții apoase prin utilizarea proceselor de oxidare avansată. În: *Conferinţa ştiinţifică naţională cu participare internaţională „Integrare Prin Cercetare Şi Inovare*", dedicată zilei internaționale a științei pentru pace și dezvoltare, Științe ale naturii și exacte, 2022, 197-200. ISBN 978-9975-62-469-5.

13. MOCANU, L.; GONTA, M.; PORUBIN-SCHIMBATOR, V. Removal cephalexin from aqueous solution by photodegradation. In: *Abstract Book. The 7th International Conference Ecological and Environmental Chemistry-2022*, 2022, 1, 94-95. DOI: 10.19261/eec.2022.v1. ISBN 978-9975-159-07-4.

14. PORUBIN-SCHIMBATOR, V., GONTA, M., MOCANU, L. Photocatalytic oxidation of the anionic surfactant sodium 2-ethylhexyl sulfate in UV/TiO_2/H_2O2 and UV/Fe^{2+}/H_2O_2 systems. In: *Abstract Book. The 7th International Conference Ecological and Environmental Chemistry-2022*, 2022, 1, p. 98. DOI: 10.19261/eec.2022.v1. ISBN 978-9975-159-07-4.

15. MOCANU, L.; GONŢA, M.; MATVEEVICI, V. Catalytic and photocatalytic degradation of amoxicillin from aqueous solution by Fenton reagent and titanium dioxide. In: *3rd International European Conference on Interdisciplinary Scientific Researches*, Comrat State University, Moldova, 2021, p. 289.

16. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V.; GONŢA, M.; MOCANU, L. Comparative oxidation of surfactants Cetyltrimethylammonium bromide and sodium 2-ethyl-hexyl Sulfate in aqueous solutions by using AOPs. In: 6th International Youth Congress "Sustainable development: Environmental protection. Energy saving. Sustainable environmental

management, Lvov, Ukraine, 2021, p. 127. ISBN 978-617-655-206-2. https://science.lpnu.ua/sites/default/files/attachments/2021/jan/23053/youthcongressproceedings2021.pdf

17. MOCANU, L.; GONŢA, M.; PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Oxidarea cefalexinei prin fotoliză directă și indusă. În: *Conferință ştiințifică națională cu participare internațională „Integrare prin Cercetare şi Inovare" Stiințe ale naturii și exacte, dedicată aniversării a 75-a a Universității de Stat din Moldova,* 10-11 noiembrie 2021, 155-158. ISBN 978-9975-152-48-8. ISBN 978-9975-152-50-1.

18. MOCANU, L.; GONŢA, M.; MATVEEVICI, V.; PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Degradarea fotocatalitică a amoxicilinei cu dioxid de titan și raze UV în soluții apoase. În: *Conferință ştiințifică națională cu participare internațională „Integrare prin Cercetare şi Inovare*" Stiințe ale naturii și exacte, *Chișinău,* 2020, 229-233. ISBN 978-9975-152-48-8. ISBN 978-9975-152-50-1.

19. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V.; GONŢA, M.; MOCANU, L. Foto-oxidarea catalitică a surfactantului cationic CTAB. În: *Conferință ştiințifică națională cu participare internațională „Integrare prin Cercetare şi Inovare" Științe ale naturii și exacte, Chișinău,* 2020, pp. 246-220. ISBN 978-9975-152-48-8. ISBN 978-9975-152-50-1.