CZU: 542.943`7:615.2
https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_21

21. OXIDAREA CATALITICĂ OMOGENĂ A SUBSTANȚELOR MEDICAMENTOASE DIN SISTEME APOASE MODEL

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

Rezumat. Aplicarea AOPs este o alternativă eficientă pentru reducerea sau eliminarea poluanților emergenți din efluenți reziduali de proveniență farmaceutică. Conform normelor sanitare Europene, preparatele farmaceutice trebuie să lipsească complet din apele potabile și bazinele acvatice. Ca urmare, s-a studiat reducerea poluanților emergenți (PE) prin aplicarea oxidării Fenton și Fenton/UV în funcție de diferiți parametri fizico-chimici în prezența surfactanților. Rezultatele științifice prezintă studiul legităților cinetice a proceselor de oxidare avansată a sistemelor simple cu conținut de amoxicilină, cefalexină, diclofenac sodic, precum și a sistemelor mixte amoxicilină : cefalexină : diclofenac sodic, în prezența surfactanților, prin oxidare catalitică omogenă: a) fără surse de energie PE/H_2O_2/Fe^{2+} și b) cu diferite surse de energie (radiații UV (λ = 254 și 365 nm) în sistemele PE/UVPE/H_2O_2/UV și PE/H_2O_2/Fe^{2+}/UV; radiație ultrasonică (50/60 kHZ) PE/H_2O_2/US. Procesele de degradare și oxidare/mineralizare a PE au fost studiate în funcție de diferiți parametri fizico-chimici, cum ar fi: timpul de reacție, valoarea pH-ului, concentrația oxidantului (H_2O_2), a catalizatorului (ioni Fe^{2+}), intensitatea razelor UV, concentrația substratului, lipsa și prezența surfactanților. La oxidarea Fenton a PE din soluție apoasă simple și mixte, s-a constatat că atât performanța de degradare, cât și gradul de oxidare/mineralizare depinde de raportul molar dintre reactanți **[**$H_2O_2]_0$/$[Fe^{2+}]_0$ și substrat. În prezența razelor UV, viteza reacției de oxidare se mărește și aceasta duce la micșorarea timpul de oxidare de 4-5 ori. S-a stabilit că concentrația inițială a substratului din sistemele model simple influențează viteza de oxidare, iar dependența vitezei de oxidare de concentrația PE în coordonatelelnW = f (lnC) reprezintă o linie dreapta, ceea ce ne indică ca reacția de oxidare este de ordinul 1. În prezența surfactantului anionic SBS care conține inele benzenice, valorile CCOt a sistemul mixt de medicamente [AMX : CLX : DFC: SBS]$_0$ s-au redus cu trei unități, timp de 30 min, iar oxidarea/mineralizarea s-a realizat, în medie, 84%, comparativ cu sistemul mixt [AMX : CLX : DFC]$_0$. Prezența surfactantului cationic în sistemele mixte [AMX : CLX : DFC: SBS : CTAB]$_0$ din a cărei structură lipsește inelul benzenic, mărește valorile CCO_t. Aceste măriri sunt cauzate de lipsa inelelor benzenice din structura surfactantului CTAB, care sunt destul de stabile și se supun atât oxidării, cît și mineralizării mai lent, chiar și în prezența radicalilor OH.

Cuvinte cheie: antibiotice, antiinflamatoare, diclofenac siduc, surfactanți, foroliză directă, oxidare catalitică omogenă, oxidare sonolitică, sisteme model simple și mixte, reagent Fenton, reagent Fenton/UV

HOMOGENEOUS CATALYTIC OXIDATION OF MEDICINAL DRUGS IN AQUEOUS MODEL SYSTEMS

Summary. *The application of AOPs is an effective alternative for the reduction or elimination of emerging pollutants from residual effluents of pharmaceutical origin. According to European health regulations, pharmaceutical preparations must be completely absent from drinking water and water bodies. As a result, the reduction of emerging pollutants (PE) by applying Fenton and Fenton/UV oxidation was studied according to different physicochemical parameters in the presence of surfactants.*

The scientific results present the study of the kinetic legitimacy of the advanced oxidation processes of simple systems containing amoxicillin, cephalexin, diclofenac sodium, as well as mixed systems amoxicillin : cephalexin : diclofenac sodium, in the presence of surfactants, through homogeneous catalytic oxidation: a) without sources of PE/H_2O_2/Fe^{2+} energy and b) with different energy sources (UV radiation at λ = 254 and 365 nm) in PE/UVPE/H_2O_2/UV and PE/H_2O_2/Fe^{2+}/UV systems; ultrasonic radiation (50/60 kHZ) PE/H_2O_2/US. The degradation and oxidation/mineralization processes of PE were studied according to different physico-chemical parameters, such as: reaction time, pH value, concentration of the oxidant (H_2O_2), of the catalyst (Fe^{2+} ions), the intensity of UV rays , substrate concentration, lack and presence of surfactants.

In the Fenton oxidation of PE from single and mixed aqueous solutions, both the degradation performance and the degree of oxidation/mineralization were found to depend on the molar ratio of reactants [H_2O_2]0/[Fe^{2+}]0 and substrate. In the presence of UV rays, the speed of the oxidation reaction increases and this leads to the reduction of the oxidation time by 4-5 times. It was established that the initial concentration of the substrate in simple model systems influences the oxidation rate, and the dependence of the oxidation rate on the PE concentration in the coordinateslnW = f (lnC) represents a straight line, which tells us that the oxidation reaction is of order 1. In presence of the anionic surfactant SBS containing benzene rings, the CCOt values of the mixed drug system [AMX : CLX : DFC: SBS]$_0$ were reduced by three units during 30 min, and the oxidation/mineralization achieved, on average, 84 %, compared to the mixed system [AMX : CLX : DFC]$_0$. The presence of the cationic surfactant in the mixed systems [AMX : CLX : DFC: SBS : CTAB]$_0$ from whose structure the benzene ring is missing, increases the CCOt values. These increases are caused by the lack of benzene rings in the CTAB surfactant structure, which are quite stable and undergo both oxidation and mineralization more slowly, even in the presence of OH radicals.

Keywords*: antibiotics, anti-inflammatories, diclofenac siduc, surfactants, direct phorolysis, homogeneous catalytic oxidation, sonolytic oxidation, simple and mixed model systems, Fenton reagent, Fenton/UV reagent*

1. INTRODUCERE

Dezvoltarea diferitelor domenii industriale și a altor sectoare importante ale economiei mondiale a crescut consumul de apă, ceea ce a dus la degradarea calității acesteia. Un rol esențial îl are contaminarea apei naturale cu deșeuri farmaceutice, parte a poluanților emergenți (PE) [1-26]. Această contaminare este cauzată de dezvoltarea economică, la nivel mondial, care a crescut semnificativ consumul de medicamente cu proprietăți antibiotice și antiinflamatoare, urmare a grijii oamenilor față de sănătatea lor și a animalelor [2,4,9,11,13]. Odată evacuate în apele menajere, produsele farmaceutice, sub acțiunea diferiților factori externi (lumină, temperatură, umiditate etc.), se degradează și are loc formarea de noi substanțe, inclusiv cu proprietăți mai toxice decât produsele inițiale [1-26]. După proprietatea de a se oxida sub influența factorilor naturali, produsele farmaceutice se pot clasifica în stabile, greu și ușor oxidabile, atât în stația de epurare, cât și în mediul natural [3]. Eliminarea produselor farmaceutice din mediul apos este una dintre cele mai semnificative priorități în domeniul epurării apelor uzate. Astfel, de actualitate sunt cercetările care au la bază reducerea impactului negativ al acestor poluanți asupra mediului ambiant, și anume, limitarea poluării prin epurarea apelor reziduale farmaceutice până la normele sanitare. Însă, poluanții emergenți de natură sintetică au o compoziție complexă, sunt destul de activi și stabili din punct de vedere chimic și, din cauza acestor proprietăți, sunt dificil de îndepărtat prin metode convenționale sau biologice [5,9,11].

Astfel, experimental, s-a constatat că pentru a evita contaminarea bazinelor acvatice, apele subterane, solul etc., reducerea cantității de contaminați se realizează prin aplicarea metodelor combinate, însă eficacitatea înlăturării preparatelor farmaceutice stabile nu depășește 20%. Urmare a ineficienții metodelor convenționale de eliminare a poluanților emergenți din soluții apoase, majoritatea cercetărilor recente s-au concentrat pe aplicarea unor metode non-biologice, cum ar fi procesele oxidare avansate (AOPs). Aplicarea AOPs este o alternativă eficientă pentru reducerea sau eliminarea PE din efluenți reziduali. Conform normelor sanitare Europene, produsele farmaceutice trebuie să lipsească complet din apele potabile și bazinele acvatice.

Se cunoaște că viabilitatea acestor metode, în mare parte, depinde de sursa de formare a radicalilor hidroxil (OH) și de raportul concentrațiilor dintre oxidant, catalizator și substrat. Ca urmare, s-a studiat reducerea produselor prin aplicarea oxidării Fenton și Fenton/UV din soluții model simple și sisteme model mixte [12].

Rezultatele științifice prezintă studiul legităților cinetice a proceselor de oxidare avansată a sistemelor simple cu conținut de *amoxicilină, cefalexină, diclofenac sodic*, precum și a sistemelor mixte *amoxicilină : cefalexină : diclofenac sodic*, în prezența surfactanților, prin oxidare catalitică omogenă: a) fără surse de energie PE/H_2O_2/Fe^{2+} și b) cu diferite surse de energie (radiații UV (λ = 254 și 365 nm) în sistemele PE/UVPE/H_2O_2/UV și PE/H_2O_2/Fe^{2+}/UV; radiație ultrasonică (50/60 kHZ) PE/H_2O_2/US. Procesele au fost studiate în funcție de diferiți parametri fizico-chimici, cum ar fi: timpul de reacție, valoarea pH-

ului, concentrația oxidantului (H_2O_2), a catalizatorului (ioni Fe^{2+}), intensitatea razelor UV, concentrația substratului, lipsa și prezența surfactanților.

Degradarea PE din sisteme model simple prin aplicarea proceselor de oxidare avansată (POA) a fost estimată prin studierea cineticii procesului catalitic (vitezele de reacție ($\Delta c/\Delta t$, $molL^{-1}s^{-1}$), determinarea constantelor de viteză (k_t, s^{-1}) și a mecanismelor de oxidare, procesul fiind monitorizat după variația concentrației de medicament (Ct) și după valorile CCOt.

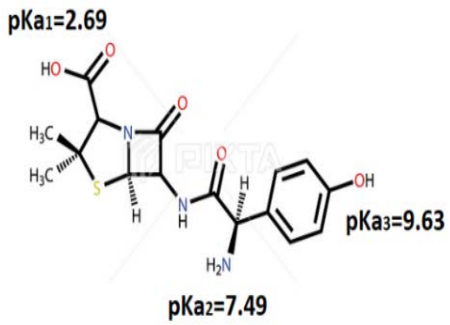
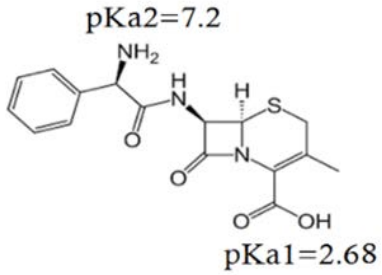
2. METODOLOGIA CERCETĂRII

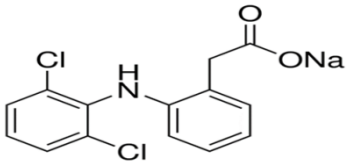
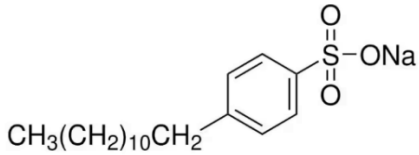
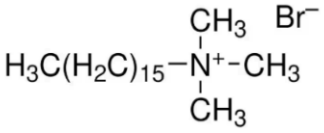
Cercetările au fost efectuate în cadrul Laboratorului de Cercetări Științifice „*Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne”*, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, Universitatea de Stat din Moldova.

Toate antibioticele, antiinflamatoarele și surfactanții studiați (Amoxicilina, Cefalexina și Diclofenacul sodic, Sodiul dodecilbemzosulfonat și Cetriamoniu bromid) cu specificațiile prezentate în Tabelul 1 au fost de înaltă puritate (>98%) și furnizate de Sigma-Aldrich (Germania).

Tabelul 1

Structura chimică, formula moleculară și specificațiile medicamentelor și a surfactanților studiați

 Formula moleculară a Amoxicilinei	Formula empirică	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$
	Masa moleculară	365,4 g/mol
	Stare	Solidă
	Solubilitate în apă	3,43 g/L la 298 ^{0}K
 Formula moleculară a Cefalexinei	Formula empirică	$C_{16}H_{17}N_3O_4S$
	Masa moleculară	347,4 g/mol
	Stare	Solidă
	Solubilitate în apă	10 g/L la 298 ^{0}K
	Formula	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$

 Formula moleculară a Diclofenacului sodic	empirică	
	Masa moleculară	318,13 g/mol
	Stare	Solidă
	Solubilitate	Metanol: 5 g/L Apă: 15,91 g/L (la 298 ^{0}K)
 Formula moleculară a Sodiului dodecilbemzosulfonat	Formula empirică	$CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3Na$
	Masa moleculară	348,48 g/mol
	Stare	Solidă
	Solubilitate	0,8 g/L la 298 ^{0}K
 Formula moleculară a Cetriamoniului bromid	Formula empirică	$CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$
	Masa moleculară	364,45
	Stare	Solidă
	Solubilitate	36,4 g/L la 298 ^{0}K

Soluții stoc au fost preparate în apă distilată și păstrate la 20 °C. Soluțiile de lucru cu o concentrație de 1 g/L din fiecare medicament au fost preparate zilnic. Concentrațiile de lucru atât pentru medicamente, cât și pentru surfactanți au fost mai mari decât valorile tipice de antibiotice și antiinflamatoare găsite în efluenții reziduali, în vederea obținerii cineticii mai lente și pentru a facilita urmărirea degradării compușilor țintă. Pentru a mări solubilitatea medicamenteor s-a adăugat metanol (99%). În calitate de agent de oxidare s-a folosit peroxidul de hidrogen (H_2O_2, 30%,). Sarea Mohr ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ (99%) a servit drept sursă de ioni Fe^{2+}. Pentru ajustarea pH-ului s-a utilizat soluție obținută din acidul sulfuric concentrat (H_2SO_4, 98%). Toate soluțiile de lucru au fost preparate pe bază de apă distilată.

Echipamentul și modelarea sistemelor pentru oxidarea omogenă

Procesele de oxidare omogenă au fost efectuate într-un reactor termostatic discontinuu cu o capacitate de 500 mL (din sticlă borosilicată, diametru interior: 15 cm, înălțime: 10 cm). Soluțiile de lucru cu conținut de medicament cu concentrația inițială ce variază de la 25 până la 200 mg/L au fost agitate cu o viteză de 500 rpm timp de 2 min.

Pentru *procesul sonolitic*, valoarea pH-ului a fost 5 (valoare neajustată). După agitare, reactorul de tip deschis a fost transferat în baia ultrasonică (50/60 kHZ), s-a adăugat cantitatea de oxidant și s-a fixat timpul de reacție zero.

Pentru realizarea *procesului de oxidare Fenton*, în reactorul de tip deschis s-a adăugat soluție de ioni Fe^{2+} în concentrație prestabilită și s-a reajustat pH-ul cu ajutorul pH-metrului Consort C3030, folosindu-se soluție de H_2SO_4 (1 N). Agitarea a fost prelungită pentru încă 1 min cu ajutorul agitatorului magnetic de tip MSH-20D și s-a adăugat oxidantul H_2O_2 în concentrație prestabilită. S-a fixat timpul de reacție zero.

Procesele fotochimice s-au realizat într-un reactor discontinuu de tip deschis (confecționat din sticlă borosilicat cu următoarele dimensiuni: volumul de 0,5 L, diametrul de 15 cm și înălțimea de 10 cm) plasat pe un agitator magnetic în camera de foto-iradiere dotată cu lampă de tip Vilbert Lourmant VL 215 LC (50/60 Hz) cu 2 tuburi UV, puterea fiecărui tub (Philips) fiind de 15 W, poziționată orizontal deasupra reactorului.

Soluțiile de lucru cu conținut de medicament, s-au modelat în felul următor:
într-un reactor de sticlă de tip deschis cu o capacitate totală de 0,5 L și un volum de soluție de lucru de 0,25 L s-a adăugat un volum prestabilit de soluție de medicament cu concentrația inițială de 2,0 g/L. Soluțiile au fost agitate cu o viteză de 500 rpm timp de 2 min după care s-a adăugat soluție de ioni Fe^{2+} și s-a reajustat pH-ul cu pH-metrul de tip Consort C3030, folosindu-se H_2SO_4 (1 N). Agitarea a fost prelungită pentru încă 1 min cu ajutorul agitatorului magnetic de tip MSH-20 D și soluțiile au fost transferate în reactorul de tip deschis din camera UV. S-a continuat agitarea pentru încă 30 s și s-a adăugat oxidantul (H_2O_2) cu concentrația corespunzătoare. S-a fixat timpul de reacție zero.

După fixarea timpului de reacție zero, la intervale fixe de timp de 1, 5, 10, 20, 40, 60, 90 și 120 min s-a prelevat câte 5 mL de probă și s-a determinat concentrația remanentă a antibioticelor, antiinflamatorelor (C_t) și consumul chimic de oxigen (CCO_t).

Metode de analiză

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate cu ajutorul spectrofotometrului UV/Vis T80+ dotat cu soft de înregistrare a spectrelor și de prelucrare a datelor. Spectrofotometria s-au aplicat pentru determinarea concentrației remanente a medicamentelor după maximul de absorbție (C_t) și concentrația compușilor organici (CCO_t) [2,9,13,18,]. Concentrația remanentă a *amoxicilinei* – C_t (mg/L) a fost determinată din curba de calibare, conform ecuației de regresie: y = 0,0009 x + 0,0041, unde coeficientul de corelație este 0,9992. Mecanismul de formare a complexului este bazat pe diazotarea acidului sulfanilic cu ionul nitrit în mediul acid și pe cuplarea produsului cu AMX în mediul alcalin cu utilizarea soluției de Na_2CO_3. Ca urmare, se formează un azocolorant gălbui, iar absorbanța complexului format se măsoară la
λ = 455 nm față de proba martor. Legea Lambert-Beer se respectă în intervalul de concentrație 5-400 mg/L.

Concentrația remanentă a *cefalexinei* – C_t (mg/L) a fost determinată prin măsurarea absorbanței la λ = 260 nm din curba de calibrare, conform ecuației de regresie: y = 0,0298 x + 0,00458, unde coeficientul de corelație este 0,9994. În conformitate cu legea Lambert-Beer, concentrațiile se înscriu pe o dreaptă în intervalul de concentrații de la 1,0 până la

100 mg/L.

Concentrația remanentă a *diclofenacului sodic* – C_t (mg/L) a fost determinată prin măsurarea absorbanței la λ = 276 nm din ecuația curbei de etalonare, conform ecuației dreptei: y = 0,0252 x + 0,0636, unde coeficientul de corelație este 0,9993. Legea Lambert-Beer se respectă în intervalul de concentrație de la 5,0 până la 100 mg/L.

Pentru determinarea ordinilor parțiale de reacție și a constantei de viteză s-a folosit metoda izolării, prin variația succesivă a concentrațiilor inițiale a unui reactant și menținerea constantă a concentrațiilor celorlalți reactanți, conform ecuației de mai jos:

Log(W) = log (k) + n Log ([C_0]), unde:

W–viteza de reacție pentru diferite concentrații inițiale ale reactanților;

[C_0]– concentrațiile inițiale ale reactanților;

k –constantele de viteză; n –ordinile parțiale de reacție. Din regresia lineară *Log(W)= f(Log[C_0])* se calculează k și n: Log(W) = f(Log[C_0]).

Performanța de degradare a fost calculată conform relației 1, unde
C_0 - concentrația inițială a medicamentelor (mg/L), iar C_t - concentrația remanentă a medicamentelor (mg/L).

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

Concentrația compușilor organici a fost determinată din curba de etalonare pentru CCO**,** conform ecuației dreptei y = 0,0016 x + 0,003, unde coeficientul de corelație este 0,9998. În baza valorilor CCO_t, s-a calculat gradul de oxidare/mineralizare, conform relației 2, unde CCO_0 este valorarea CCO_0 la timpul 0, iar CCO_t este valoarea CCO la timpul t (min).

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

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Degradarea și oxidarea/mineralizarea AMX în sisteme model omogene

Conform datelor obținute s-a stabilit că valoarea pH-ului afectează generarea radicalilor hidroxil și, în consecință, eficiența degradării/mineralizării. Astfel, au fost testate valori ale pH-ului în intervalul 2,9 până la 6,5. Alegerea acestui interval a fost realizată în conformitate cu valorile pKa a amoxicilinei [1,2]. La valori de pH mai mici de 2.5-3 colorația complexului interferează cu azo colorantul gălbui, iar în rezultat concentrația remanentă de AMX este mărită artificial. La pH < 2, există o inhibiție în formarea radicalilor hidroxil (Ec. 3), iar la valori mai mari de 4 are loc precipitarea hidroxizilor de fier, inhibând atât regenerarea speciei active de ioni Fe^{2+}, cât și formarea radicalilor

hidroxil. În mediul bazic are loc precipitarea ionilor de fier, iar la pH mai mare de 10 are loc descompunerea H_2O_2.

$$OH\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O \quad (3)$$

Prin urmare, substratul din sistemul model cercetat se oxidează eficient la valoarea pH-ului cuprinsă între 2,2-2,5.

Pentru a determina timpul de reacție necesar unei eficiențe maxime de oxidare a amoxicilinei, rezultatele obținute în aceste studii experimentale au fost analizate cu atenție. După cum s-a stabilit, la utilizarea unor cantități mici de reactiv Fenton
(0,56 mg/L), timpul necesar pentru degradarea completă a AMX este înalt. Astfel că, concentrația compușilor organici remanenți (CCO_t) și concentrația remanentă (C_t) se micșorează cu aproape 90%, brusc, în primele 60 s, ceea ce indică că o parte din compușii organici formați se oxidează în continuare și, se degradează până la CO_2 și apă, iar o altă parte sunt stabili în timp. Aceeași legitate se respectă și pentru oxidarea Fenton în prezența razelor UV. Ceea ce poate fi explicat prin formarea de radicali OH activi, concentrația cărora depinde de raportul dintre concentrația peroxidului și a ionilor Fe^{2+} la o anumită lungime de undă, pe de o parte, iar pe de altă parte depinde de raportul dintre concentrația radicalilor formați și concentrația amoxicilinei în soluție [1-6].

Pentru a determina concentrația optimă a ionilor Fe^{2+}, experimentele au fost efectuate la concentrație constantă de H_2O_2 (102 mg/L) și substrat (AMX) de 215 mg/L și s-a variat concentrația ionilor Fe^{2+} în intervalul 0,56-16,8 mg/L la pH = 2,2, timp de 30 de min.

Conform datelor experimentale, concentrația catalizatorului are un rol important în procesul de oxidare Fenton al AMX. La concentrații mici (0,56 mg/L) de ioni Fe^{2+}, valorile CCO ajung la 40 mgO/L, iar degradarea s-a realizat, în medie, 80% cu o constantă de viteză k de 0,0007 s^{-1}. Prin creșterea concentrației ionilor Fe^{2+} până
la 5,6 mg/L, valorile CCO s-au redus până la 6,3 mgO/L, timp de 10 min, iar concentrația AMX s-a redus aproape 90%, cu o constantă a vitezei k de 0,12 s^{-1}. Cu toate acestea, odată cu mărirea concentrației de la 5,6 până la 16,8 mg/L, a existat o scădere nesemnificativă a valorilor CCO de 1,5 ori timp de 10 min [1-6].

S-a stabilit că viteza de oxidare cu reactivul Fenton este mare la începutul procesului, iar timp de 1800 s, atât procesul de mineralizare, cât și procesul de degradare sunt lente. Creșterea concentrației de ioni feroși îmbunătățește generarea de radicali hidroxil (HO•) într-o perioadă scurtă de timp (Ec. 4), cu toate acestea, ionii Fe^{2+} înșiși pot fi un consumator de radicali hidroxil, ceea ce reduce eficiența procesului (Ec. 5).

$$H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2\bullet \quad (4)$$

$$Fe^{2+} + \mathrm{HO}\bullet \rightarrow Fe^{3+} + HO^- \quad (5)$$

Pentru mineralizarea completă a unui mg/L de AMX, teoretic, sunt necesare 4,38 mg/L de peroxid de hidrogen. Însă, este necesar un exces de oxidant pentru eliminarea completă a AMX din apele uzate. Cu toate acestea, concentrația de oxidant trebuie stabilită

experimental pentru fiecare sistem studiat. Astfel, s-a variat concentrația oxidantului în intervalul 10,2-170 mg/L, la concentrație constantă de AMX de 215 mg/L și 16,8 mg/L Fe^{2+} în funcție de timp.

Conform datelor experimentale, eficiența de îndepărtare a crescut prin creșterea timpului de reacție și a concentrației H_2O_2. Astfel, concentrația AMX pentru cele două concentrații (34 și 102 mg/L de peroxid de hidrogen) s-a redus cu 58,1 și 62% în primul minut. După 30 de min, eficiența de îndepărtare a AMX a crescut până la 70% și, respectiv, 82%, cu o constantă de viteză (k) de 0,0145 s^{-1}, iar valorile CCO s-au redus cu 93% și, respectiv, 96%. Conform reacției Fenton, odată cu creșterea concentrației de H_2O_2 de la 10,2 până la 102 mg/L, se produc mai mulți radicali OH și tendința de îndepărtare a antibioticului crește până la un anumit timp (1800 s), când procesul este la echilibru. Valorile CCO_t mai mari comparativ cu valorile C_t indică că AMX a fost transformat în produse intermediare [1-6].

Astfel, se poate concluziona că reacția de oxidare a amoxicilinei la prima etapă se realizează conform reacției de ordinul 1 și mărirea concentrației peroxidului nu mărește semnificativ vitezei reacției de oxidare, dar la etapa a doua de oxidare, atunci când are loc oxidarea compușilor organici intermediari, formați la prima etapă de oxidare, este necesară o concentrație mai mare de radicali OH pentru oxidarea și mineralizarea lor. De aceea, mărirea concentrației peroxidului duce la mărirea concentrației radicalilor OH și, respectiv, la mărirea degradării/mineralizării.

Oxidarea/mineralizarea amoxicilinei în condițiile de operare optimizate

Concentrația inițială a substratului (AMX) joacă un rol semnificativ în procesul de oxidare catalitică și, prin urmare, are un efect considerabil asupra vitezei de oxidare în procesul Fenton. Pentru a evalua cinetica de fotodegradare a antibioticului, s-au calculat vitezele de reacție ($\Delta c/\Delta t$, $molL^{-1}s^{-1}$) și constantele de viteză ($\ln C_0/C_t = -kt$, s^{-1}) la diferite concentrații de amoxicilină (105, 215 și 305 mg/L). A fost studiată influența concentrației de antibiotic asupra degradării/mineralizării la diferite concentrații de amoxicilină (100, 200 și 300 mg/L). Astfel, conform rezultatelor din Figura 1, viteza de oxidare a amoxicilinei reprezintă o linie dreaptă conform coordonatelor $\ln W = f(\ln C)$, ceea ce corespunde vitezei de reacție de ordinul 1.

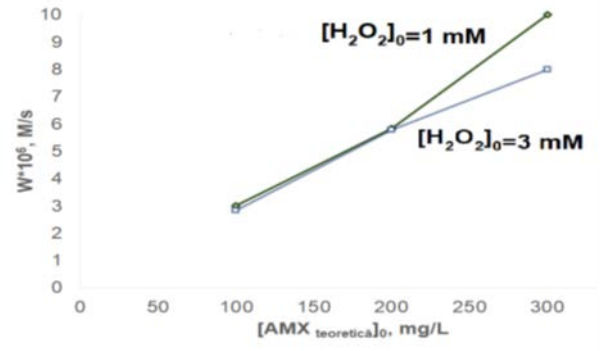


Fig. 1. *Dependența vitezei de oxidare a amoxicilinei în funcție de concentrația ei inițială; $[Fe^{2+}]_0$ = 16,8 mg/L, pH = 2,2,* 25 °C.

S-a constatat că viteza de reacție depinde direct de concentrația inițială al AMX și, respectiv, ea se mărește odată cu mărirea concentrației substratului în soluția apoasă. Pe măsură ce concentrația inițială de amoxicilină a crescut de la 105 la 305 mg/L, oxidării/mineralizării a crescut de la 83 până la 94%. Rezultatele obținute demonstrează că creșterea concentrației de amoxicilină duce la o îmbunătățire a eficienței de epurare prin procedeul Fenton. Valori maxime de oxidare/mineralizare a substratului de până la 96% s-au înregistrat la concentrația amoxicilinei de 200 și 300 mg/L, la un timp mai mare de 5 min [1-6].

Tabelul 2

Cinetica degradării catalitice a AMX în funcție concentrația inițială a antibioticului; $[Fe^{2+}]_0$ = 16,8 mg/L, pH = 2,2, t = 60 s, 25 °C.

C_0AMX, mg/L	$\Delta C/\Delta t \cdot 10^6$, $molL^{-1}s^{-1}$	$k \cdot 10^2$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$, s
	$[H_2O_2]_0$ = 34 mg/L		
105	2,89	1,50	47
215	5,82	1,47	48
305	10,0	2,54	28
	$[H_2O_2]_0$ = 102 mg/L		
105	2,83	1,41	49
215	5,77	1,43	48
305	8,00	1,44	48

Conform datelor prezentate în tabelul 2, viteza de reacție depinde direct de concentrația inițială de AMX și, respectiv, crește odată cu creșterea concentrației substratului în soluția apoasă. Prin urmare, la o concentrație de H_2O_2 de 34 mg/L, aceasta a fost de 2,81, 5,7 și 10,8 $\cdot 10^{-6}$ $molL^{-1}s^{-1}$la concentrația inițială a amoxicilinei de 105, 215 și, respectiv, 305 mg/L în primele 60 s. Când concentrația inițială de H_2O_2 a fost de 102 mg/L, viteza de reacție a fost 2,73, 5,7 și $8,06 \cdot 10^{-6}$ $molL^{-1}s^{-1}$. Viteza de reacție a scăzut la 300 mg/L de AMX de la 10,8 până la $8,06 \cdot 10^{-6}$ $molL^{-1}s^{-1}$, deoarece, excesul de H_2O_2 reacționează cu ionii Fe^{3+} și formează superoxidul de hidrogen (HO_2•), care are activitate scăzută a radicalilor OH. Constanta de viteză crește prin creșterea concentrației inițiale de antibiotic: $k_1 < k_2 < k_3$ la concentrația de 34 mg/L H_2O_2. Astfel, cinetica de îndepărtare a antibioticului AMX ar putea fi descrisă printr-o reacție de ordinul pseudo întâi [1-6].

Aceleași sisteme model cu concentrația substratului ce variază în intervalul 100-300 mg/L, s-au oxidat în prezența razelor UV și reagentul Fenton. Reieșind din datele obținute, s-a stabilit că odată cu mărirea concentrației oxidantului la iradiere cu raze UV-C, gradul de oxidare/mineralizare se mărește atunci când concentrația de AMX este de 200-300 mg/L și scade pentru sistemele cu concentrația substratului de 100 mg/L. La iradiere cu raze UV-A, performanța de degradare se mărește doar la concentrația substratului de 200 mg/L.

Viteza reacției de oxidare a amoxicilinei din sitemul AMX/Fe^{2+}/H_2O_2 se schimbă la iradierea cu razele UV (reagentul Foto-Fenton). În prezența razelor UV-A viteza reacției de oxidare se mărește și aceasta duce la micșorarea timpul de oxidare de 4-5 ori. S-a stabilit că dependența vitezei de oxidare în funcție de concentrația amoxicilinei în coordonatele lnW = f (lnC) reprezintă o linie dreapta, ceea ce ne indică ca reacția de oxidare este de ordinul 1 [1-6].

Tabelul 3

Cinetica degradării fotocatalitice a AMX în funcție concentrația inițială a antibioticului; $[Fe^{2+}]_0$=16,8 mg/L, pH= 2,2, UV-A, t=60 s, 25 °C.

C_0AMX, mg/L	Fenton		Fenton/UV-A	
	$\Delta C/\Delta t \cdot 10^6$, $molL^{-1}s^{-1}$	$k \cdot 10^2$, s^{-1}	$\Delta C/\Delta t \cdot 10^6$, $molL^{-1}s^{-1}$	$k \cdot 10^2$, s^{-1}
	$[H_2O_2]_0$ =34 mg/L			
106	2,89	1,50	2,078	8,69
212	5,82	1,47	9,246	4,53
304	1,10	2,54	13,92	5,95
	$[H_2O_2]_0$ = 102 mg/L			
106	2,83	1,41	4,11	2,64
212	5,77	1,43	8,16	5,37
304	0,80	1,44	11,96	5,96

Deoarece procesul de oxidare a amoxicilinei din sistemele model are o cinetică mai mare la iradiere cu raze UV (Tab. 3), se propune un posibil mecanism de degradare (Fig. 2), în baza datelor din literatura de specialitate. Calea de degradare propusă conform produsele secundare identificate ale soluțiilor de amoxicilină iadiate cu raze UV sugerează că molecula de amoxicilina iradiată pierde un atom de oxigen și o grupă metil (demetilare). Inițial, are loc deschiderea inelului tiazol. Aceasta este urmată de procesul de decarboxilare (pierderea –COOH) și pierderea unui atom de sulf. Mai mult, are loc o rearanjare între elementele de carbon, hidrogen și oxigen. În sfârșit, mineralizarea soluțiilor are ca rezultat ruperea lanțului alifatic cu obținerea diferitor produse secundare.

Oxidarea catalitică și fotocatalitică a cefalexinei în sisteme omogene (CLX/H_2O_2/Fe^{2+}, CLX/UV, CLX/H_2O_2/UV, CLX/H_2O_2/Fe^{2+}/UV, CLX/H_2O_2/US

Valoarea pH-ulu optim s-a stabilit prin oxidarea soluției de cefalexină cu regentul Fenton și Fenton/UV. Valoarea pH-ului influențează asupra structurii poluantului (CLX), vitezei reacției de oxidare, precum și, asupra concentrației radicalilor OH. Procesul de degradare a CLX a fost studiat la pH-ul 2,0, 2,5, 4,0, 7,5 și 11,0, menținându-se constante concentrațiile inițiale a reactanților (5,6 mg/L ioni Fe^{2+} și 3,4 mg/L H_2O_2) și a substratului (50 mg/L CLX). Timpul de reacție a fost 60 min. S-a stabilit că valoarea optimă a pH-ului este de 2,5. La pH < 2,5 crește concentrația protonilor de hidrogen în mediu de reacție, iar

prin absorbția lor se modifică structura CLX ducând la eliminarea ei din soluție.

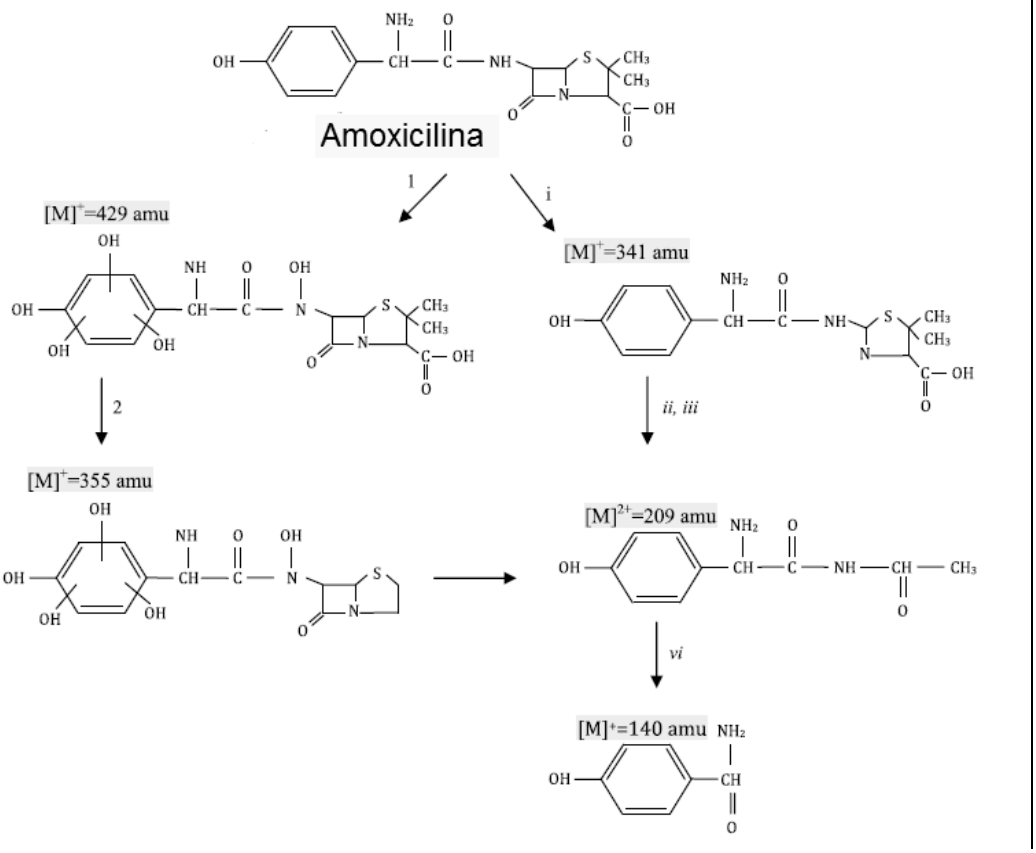


Fig. 2. *Posibil mecanism de degradare a amoxicilinei în condiții optimizate, unde:*
[M+] = 429 amu (C16H22N3O9S), Ioni fragmentați = 124 amu (C7H8O2);
[M+] = 341 amu (C15H22N3O4S), Ioni fragmentați = 156 amu (C7H6O3), 59 amu (C2H5NO);
[M+] = 355 amu (C13H15N3O7S), Ioni fragmentați = 341 amu (C15H22N3O4S), 249 amu (C8H12N2O6);
[M2+] = 209 amu (C10H13N2O3), Ioni fragmentați = 156 amu (C7H6O3), 94 amu (C6H5OH);
[M+] = 140 amu (C7H7O3), Ioni fragmentați = 110 amu (C6H7NO), 94 amu (C6H5OH).

Pentru degradarea catalitică și fotocatalitică la pH=2,5 a fost determinate constantele de viteză (k de 1,61 și 1,65 s^{-1}) și vitezele de reacție ($\Delta c/\Delta t = 1{\cdot}3$ și $1.42{\cdot}10^{-6}$ $molL^{-1}s^{-1}$) corespunzător. Comparativ cu k în mediul neutru (1,28 și 1,39 s^{-1}) se observă că la pH 2,5 eficiența de degradare catalitică și fotocatalitică a fost, în medie, 60% și, respectiv, 80%, iar mineralizarea a atins s-a realizat, în medie, 85% [7-11].

Cefalexina prezintă absorbanță maximă la λ=260 nm și poate absorbi lumina la λ < 300 nm. Prin urmare, era de așteptat o degradare nesemnificativă din cauza iradierii UV-A și, probabil, că degradarea s-a realizat datorită hidrolizei antibioticelor. Reacția de hidroliză are loc prin atacul nucleofilului H_2O la inelul *β*-lactamic urmat de deschiderea inelului. La

fotoliza directă a CLX cu raze UV $\lambda < 400$ nm are loc disocierea CLX în fragmente mici. Astfel, are loc degradarea abiotică prin hidroliză ceea ce duce la îndepărtarea CLX (40% pentru degradare și 75% pentru mineralizare) cu o viteză de reacție de $0{,}96 \cdot 10^{-6}$ $molL^{-1}s^{-1}$ cu obținerea de subproduse instabile din punct de vedere cinetic și mai toxice decât precursorul. Prezența peroxidul de hidrogen în sistemele *CLX/H_2O_2/Fe^{2+}, CLX/H_2O_2/UV, CLX/H_2O_2/Fe^{2+}/UV* și, respectiv, *CLX/H_2O_2/US* sporește generarea radicalilor OH proveniți prin scindarea homolitică a legăturii O-O în H_2O_2 astfel, contribuind la degradarea substanțelor poluante, precum și a produselor secundare potențial toxice [7-11].

Pentru stabilirea concentrației optime de H_2O_2 s-a menținut constantă concentrația ionilor de Fe^{2+} (0,56 mg/L) și s-a variat concentrația oxidantului: 0.34, 3.4, 17 și 34 mg/L la pH-ul 2,5 timp de 120 min. S-a observat că performanța proceselor AOPs depinde de concentrația inițială a oxidantului, fapt confirmat și de constantele de viteză, $k_1 < k_2 > k_3 > k_4$ și au valori după cum urmează: 1,1, 1,26, 1,2 și 1,12 s^{-1}. La concentrații mai mari de H_2O_2 (34 mg/L), viteza de oxidare se micșorează deoarece creșterea concentrației de H_2O_2 poate promova un efect inhibitor prin eliminarea radicalilor hidroxil și formarea unui alt radical ($HO_2^{\bullet}$), care are un potențial de oxidare considerabil mai mic decât radicalul OH. Deși dozele mari de H_2O_2 produc o cantitate mai mare de radicali OH, atunci când este în exces, peroxidul de hidrogen posedă o capacitate de absorbție radicalică transformându-se în hidroperoxil radical ($HO_2^{\bullet}$), astfel concentrația de $OH^{\bullet}$ se micșorează și scade eficiența de îndepărtare a CLX. Această legitate este valabilă pentru toate sistemele studiate [7-11].

Astfel, eficiența eliminării CLX (50 mg/L) în cele patru sisteme (*CLX/H_2O_2/Fe^{2+}, CLX/UV, CLX/H_2O_2/UV, CLX/H_2O_2/Fe^{2+}/UV*) a fost, în medie, de 60, 78, 85 și, respectiv, 81%. Degradarea s-a realizat cu o viteză de reacție de 1,3, 1,1, 1,42 și respectiv, $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ $molL^{-1}s^{-1}$, iar performanțele de mineralizare au fost de 85, 78, 83 și, respectiv, 80%. Pe măsură ce concentrația CLX crește în sistemele analizate (50, 100 și 200 mg/L), viteza de oxidare, la fel, se mărește de 4 ori. Această legitate se respectă pentru toate tipurile de oxidare [7-11].

În calitate de catalizatori pentru oxidarea CLX s-a utilizat ioni Fe^{2+}, raze UV-C, UV-A și energia ultrasonică US (50/60 Hz). Conform rezultatelor obținute în tabelul 4, s-a stabilit că prezența ionilor Fe^{2+} sporește eficiența de înlăturare a CLX, iar iradierea cu raze UV-C accelerează regenerarea ionilor Fe^{2+}, ceea ce duce la creșterea cantității radicalilor OH disponibili pentru degradarea CLX, astfel rezultând performanțe de îndepărtare înalte [7-11].

Pentru a determina concentrația optimă de catalizator, s-a menținut constantă concentrația CLX (50 mg/L) și a H_2O_2 (3,4 mg/L) și s-a variat concentrația ionilor Fe^{2+} în intervalul 0-28 mg/L pentru sistemele *CLX/H_2O_2/UV, CLX/H_2O_2/Fe^{2+}, CLX/H_2O_2/Fe^{2+}/UV,* ținându-se cont că concentrația limită admisibilă (CLA) a ionilor Fe^{2+} în apele deversate este de 10 mg/L. În baza rezultatelor obținute (Tab. 4), se observă că în prezența ionilor Fe^{2+}, pe măsură ce concentrația ionilor Fe^{2+} crește, performanța de fotodegradare a CLX scade, în

medie de la 75% pentru concentrația de 0,56 mg/L până la 45% pentru 28 mg/L ioni Fe^{2+} după 60 min de reacție [7-11].

Această ineficiență este confirmată și de constantele de viteză timp de 30 min, unde $k_1 > k_2 > k_4 > k_3$ și au valori după cum urmează: 1,26, 1,00, 0,64 și 0,85 s^{-1} pentru 0,56, 2,8, 5,6 și 28 mg/L ioni Fe^{2+}. Prin urmare, performanța de fotodegradare a CLX a crescut odată cu creșterea concentrației de Fe^{2+} până la un nivel optim (0-0,56 mg/L) și apoi a început să scadă (2,8-28 mg/L). Astfel, se constantă că degradarea soluției de CLX este proporțională cu concentrația radicalilor OH. Dar pe măsură ce concentrația catalizatorului crește, excesul de ioni Fe^{2+} reacționează cu radicalii hidroxil și reduc concentrația lor, astfel, se reduce și eficiența procesului.

Tabelul 4

Cinetica de degradare//mineralizare a cefalexinei în condiții optimizate experimental

	$\Delta c/\Delta t \cdot 10^6$, $molL^{-1}s^{-1}$	$k \cdot 10^6$, s^{-1}	$\tau_{1/2}$, s	P, %	Oxid/min, %
$CLX/H_2O_2/Fe^{2+}$	1,30	1,61	24	50	85
CLX/UV	0,96	2,00	35	40	75
$CLX/H_2O_2/UV$	1,10	2,00	35	50	78
$CLX/H_2O_2/Fe^{2+}/UV$	1,42	2,00	35	55	82
$CLX/H_2O_2/US$	1,25	01,65	42	50	80
$CLX/H_2O_2/Fe^{2+}$/ energie electrică	1,22	01,50	46	52	81

În vederea optimizării concentrației inițiale de CLX, s-a investigat efectul de îndepărtare și gradul de oxidare/mineralizare în intervalul de concentrații de la 50, 100 și 200 mg/L pentru sistemul *$CLX/H_2O_2/Fe^{2+}$*/UV, care are cea mai mare rată de înlăturare în cel mai scurt timp de reacție (600 s*)*. Astfel, conform rezultatelor experimentale s-a calculat viteza și constanta vitezei de reacție în funcție de concentrația inițială a CLX. S-a stabilit că pe măsură ce concentrația CLX se mărește de la 50 până la 200 mg/L, constantele de viteză a proceselor se micșorează: $k_1 > k_2 > k_3$ (1,65, 0,7 și 0,3 s^{-1}) astfel ducând la performanțe de degradare de la 50 până la 35%. Mineralizarea, însă, a crescut odată cu creșterea concentrației inițiale a CLX de la 80, până la 92%, dar valorile CCO nu se încadrează în concentrația limită admisibilă (CLA = 6-8 mgO/L). Astfel, compușii remanenți (Fig. 3) necesită un tratament suplimentar, de ex. adsorbția pe cărbune activ.

Conform literaturii de specialitate, molecula originală CEX (m/z=347,77) este atacată de compuși activi (H^+ sau •OH), ducând la formarea subprodușilor C1 (acid nesaturat) și C3 (compus heterociclic azo) prin fragmentare. Compusul C4 se obține prin ruperea inelului β-lactamic prin hidroxilare, ceea ce duce la formarea altor doi compuși (C5 și C6). Compusul C1 poate suferi o reducere de electroni prin atac împotriva legăturii C=C prin reacție de adiție, ducând la formarea produsului secundar C2.

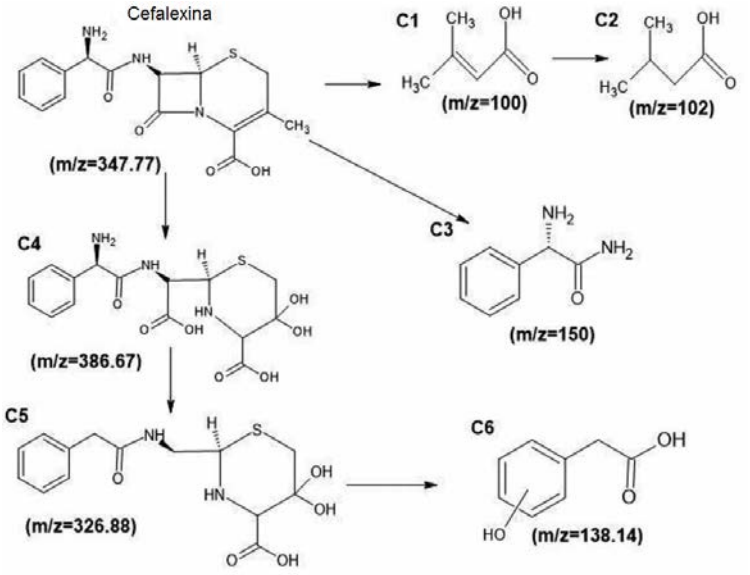


Fig. 3. *Posibil mecanism de degradare a cefalexinei în condiții optimizate*

Legități cinetice de transformare a diclofenacului sodic din sistemele omogene DFC/H_2O_2/Fe^{2+}, DFC/UV, DFC/H_2O_2/UV, DFC/H_2O_2/Fe^{2+}/UV, DFC/H_2O_2/US prin aplicarea proceselor de oxidare/mineralizare

Rezultatele științifice din perioada evaluării prezintă studiul legităților cinetice a proceselor de oxidare avansată a DFC prin oxidare catalitică omogenă: a) fără surse de energie *DFC/H_2O_2/Fe^{2+}* (reagentul Fenton) și b) cu diferite surse de energie (radiații UV-C și UV-A în sistemele *DFC/UV, DFC/H_2O_2/UV* și *DFC/H_2O_2/Fe^{2+}/UV*; radiație ultrasonică (50/60 kHZ) *DFC/H_2O_2/US*. Procesele au fost studiate în funcție de diferiți parametri fizico-chimici, cum ar fi: timpul de reacție, valoarea pH-ului, concentrația oxidantului (H_2O_2), a catalizatorului (ioni Fe^{2+}), intensitatea razelor UV (λ = 254 nm și 365 nm) și concentrația substratului (DFC).

Degradarea diclofenacului din soluțiile apoase prin aplicarea proceselor de oxidare avansată (POA) a fost estimată prin studierea cineticii procesului catalitic (vitezele de reacție ($\Delta c/\Delta t$, $molL^{-1}s^{-1}$), determinarea constantelor de viteză (k_t, s^{-1}) și a mecanismelor de oxidare, procesul fiind monitorizat după variația concentrației de DCF (Ct) și a CCO în funcție de diferiți parametri fizico-chimici.

Conform datelor prezentate în tabelul 4, s-a determinat că în primele 180 s de reacție, degradarea/mineralizarea are loc rapid și poate fi descrisă ca reacție cinetică de ordinul pseudo unu. Valoarea pH-ului influențează asupra structurii poluantului DFC, solubilității și vitezei reacției de oxidare. Efectul pH-lui asupra degradării/mineralizării DFC a fost studiat în intervalul de pH 2,5-5,0, menținându-se constante concentrațiile inițiale a reactanților (5,6 mg/L ioni Fe^{2+} și 0,34 mg/L H_2O_2) și a substratului (50 mg/L DFC) timp

de 30 min. Conform datelor tabelare (Tabelul 5), se observă că cinetica procesului de degradare/mineralizare scade pe măsură ce pH-lu se mărește.

Tabelul 5

Înlăturarea DCF (50 mg/L) din soluție apoasă la diferite valori ale pH-lui, t = 180 s, 25 ^0C

pH-ul	C_{DFC}, mg/L	P, %	Oxid/min, %	$k \cdot 10^3$, s^{-1}	$\Delta c/\Delta t \cdot 10^7$, $molL^{-1}s^{-1}$
2,5	12,5	75,5	83,6	7,74	6,55
3,0	14,3	72,0	59,4	6,94	6,22
3,5	20,9	59,1	57,8	4,81	5,05
4,3	29,1	42,9	55,1	2,98	3,61
5,0	32,8	35,7	50,0	2,32	0,30

La un pH mai acid degradarea diclofenacului crește, iar acest efect este maxim la pH = 2,5. Deoarece pKa-ul diclofenacului este de 4,15, diclofenacul prezintă, de obicei, fie o structură moleculară (pH < 4,15), fie o structură cristalină (pH > 4,15). Degradarea mai mare a diclofenacului la un pH acid s-ar putea datora solubilității înalte. Având în vedere rezultatele obținute la pH de 2,5 în sistemul Fenton și Fenton/UV, în continuare procesele de oxidare s-au realizat la acest pH [12-17].

La fotoliza directă și indusă a DFC din soluție apoasă cu raze UV ($\lambda < 400$ nm), s-a constatat ca în cazul iradierii cu raze UV-C parametrii cinetici de degradare/mineralizare sunt mai mari, procesul decurge mai intens, astfel constanta de reacție (k) fiind de $4,8 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} și viteza de reacție ($\Delta c/\Delta t$) de $5,05 \cdot 10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$ sunt mai mari comparativ cu constanta de reacție (k) de $2,6 \cdot 10^{-3}$ s^{-1} și viteza de reacție ($\Delta c/\Delta t$) de $3,33 \cdot 10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$ obținute la iradierea sistemelor cu raze UV-A ($\lambda = 365$ nm). Aceasta se poate explica prin faptul că DCF are maximul de absorbție la $\lambda < 276$ nm, ceea ce se încadrează în intervalul de absorbția a razelor UV-C. Supunând colorantul fotolizei directe, nu au fost remarcate schimbări ale concentrației inițiale a substratului, de unde s-a dedus că energia radiațiilor UV-A ($\lambda = 315$-400 nm) nu este suficientă pentru a genera transformări ale substratului. Pentru a stabili influența naturii catalizatorului asupra cineticii de degradare/mineralizare, s-au studiat următoarele sisteme model (Tabelul 6) [12-17].

Tabelul 6

Înlăturarea DCF (50 mg/L) din soluție apoasă în funcție de natura catalizatorului; $[H_2O_2]_0$ = 3,4 mg/L, $[Fe^{2+}]_0$ = 5,6 mg/L, UV-C, US = 50/60 kHz, t = 600 s, 25 ^0C

Sisteme model	P, %	Oxid/min, %	$k \cdot 10^3$, s^{-1}	$\Delta c/\Delta t \cdot 10^7$, $molL^{-1}s^{-1}$	$\tau_{1/2}$, s
DCF/UV	5,2	77,9	0,5	0,08	1386
DCF/H_2O_2/UV	58,3	77,1	1,1	1,50	608

DCF/Fe^{2+}/H_2O_2	81,6	80,4	2,7	2,11	257
DCF/Fe^{2+}/H_2O_2/UV	76,2	84,0	2,3	1,98	301
DCF/H_2O_2/US	11,7	60,9	0,2	0,25	3466

Conform datelor prezentate în tabelul 6, se observă că la oxidarea a 50 mg/L DFC din soluție apoasă cu reagentul Fenton rezultă cea mai înaltă performanță de degradare/mineralizare, cu o constantă de viteză k de 2,7 $\cdot 10^{-3}$ s^{-1} și o viteză de reacție ($\Delta c/\Delta t$) de 2,1 $\cdot$ 10^{-7} $molL^{-1}s^{-1}$. Diclofenacul sodic poate fi supus procesului de transformare prin fotoliză directă cu raze UV-C, datorită faptului că are un maximum de absorbție în regiunea UV-C (λ =276 nm), însă parametrii cinetici de degradare sunt mai scăzuți, deoarece se formează o concentrație insuficientă de radicali OH (după 600 s de reacție) și se mărește nesemnificativ timp de 60 min. Astfel, pentru o cinetică de conversie completă, este necesat de mărit semnificativ timpul de reacție până la 240 min. În prezența peroxidului de hidrogen, sistemul *DFC/H_2O_2/UV* are o cinetică de degradare/mineralizare mult mai mare deoarece în prezența oxidantului la iradiere cu raze UV se formează o concentrație mai mare de radicali OH, asfel 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}$).

Aceste rezultate pot fi atribuite efectului combinat al ambelor mecanisme. Se poate concluziona că mecanismul de oxidare în prezența radicalilor OH contribuie în mod semnificativ la cinetica generală de degradare a DCF. Pentru accelerarea procesului de oxidare, în calitate de catalizator s-au folosit ionii de Fe^{2+}. Prezența ionilor Fe^{2+} ***(****DFC/H_2O_2 /Fe^{2+}* și *DFC/H_2O_2/Fe^{2+}/UV*) conduce la o conversie aproape completă în primele 3 min de reacție, astfel atât performanța de degradare, cât și gradul de oxidare/mineralizare este, în medie de 80% [12-17]. Aceste performanțe înalte sunt rezultatul formării ionilor aqua ferici în cantități mari, care la pH de 2,5 au o activitate catalitică puternică și interacționând cu peroxidul de hidrogen formează radicali OH, care oxidează poluantul până la compuși organici mai puțin toxici. La iradiere cu raza UV-C în cinetica de degradare/mineralizare se respectă aceleași legități ca în sistemul Fenton, deoarece ionii $Fe(OH)^{2+}$ ce se formează, absorb razele UV în intervalul de lungimi de undă de la 290 până la λ = 410 nm. În baza rezultatelor obținute, se poate concluziona că viteza de oxidare/mineralizare a diclofenacului prin aplicarea reagentului Fenton este mai înaltă comparativ cu sistemul foto-Fenton [12-17].

Mecanismul de oxidare are loc în două etape: în primele 600 s diclofenacul sodic prezent în sistemele model se oxidează până la compuși intermediari aromatici cum ar fi compușii quinonici, catechol, fenol, toluen etc.:

Diclofenac + reagent Fenton → [compuși intermediari aromatici] + CO_2, cu o constantă de viteză mult mai mare (k_1), comparativ cu k_2 de transformare a compușilor aromatici în compuși intermediari alifatici timp de 30 min.

[*compuşi intermediari aromatici] → [compuşi intermediari alifatici] + CO_2*

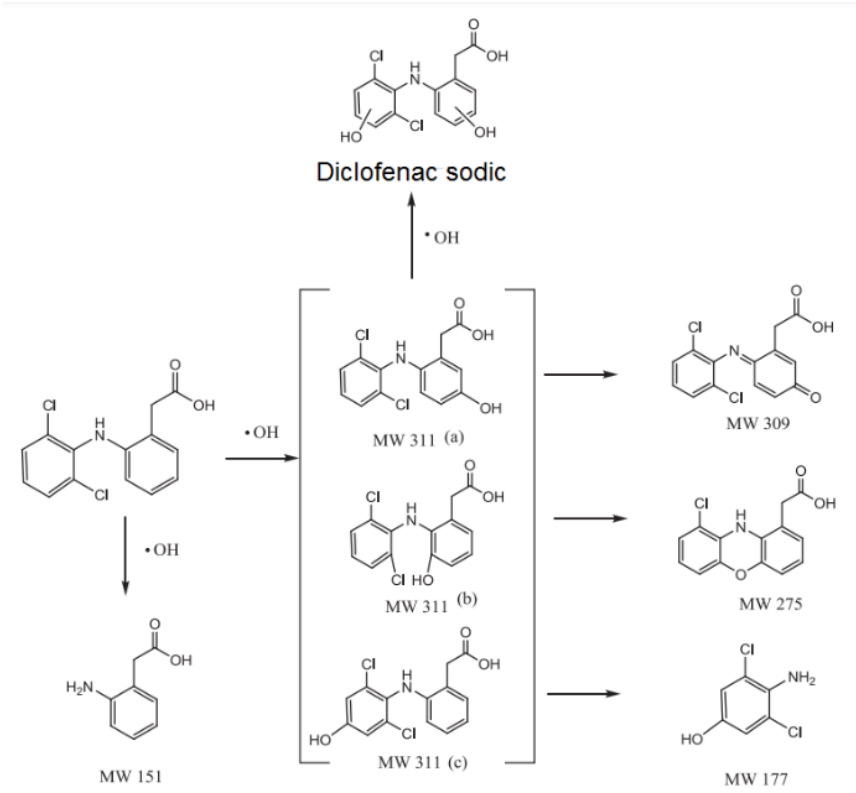


Fig. 4. *Posibil mecanism de degradare a dclofenacului sodic în condiţii optimizate*

Concentraţia iniţială a substratului poate influenţa pozitiv sau negativ înlăturarea poluantului din soluţii apoase (Tab. 7), astfel că în vederea optimizării concentraţiei iniţiale de DFC s-a investigat performanţa de degradare/mineralizare în intervalul de concentraţii de la 25 până la 100 mg/L pentru sistemul *DFC/H_2O_2/Fe^{2+}* care are cea mai mare rată de înlăturare în cel mai scurt timp de reacţie – 600 s [12-17].

Tabelul 7

Înlăturarea DCF din soluţie apoasă DFC/H_2O_2/Fe^{2+} în funcţie de concentraţia antiinflamatorului; $[H_2O_2]_0$ = 3,4 mg/L, $[Fe^{2+}]_0$ = 5,6 mg/L, t = 600 s, 25 ^0C

$[DCF]_0$,mg/L	P, %	Oxid/min, %	$k \cdot 10^3$, s^{-1}	$\Delta c/\Delta t \cdot 10^7$, $molL^{-1}s^{-1}$	$\tau_{1/2}$, s
25	65,0	55,9	1,6	0,8	430
50	81,6	80,4	2,7	2,1	251
75	88,5	87,1	3,6	3,5	191
100	93,1	90,5	4,4	4,9	156

Astfel, conform rezultatelor experimentale expuse în Tabelul 3, s-a calculat viteza şi

constanta vitezei de reacție în funcție de concentrația inițială a DFC. S-a stabilit că pe măsură ce concentrația DFC se mărește de la 25 până la 100 mg/L, constantele de viteză a proceselor se măresc: $k_1 < k_2 < k_3 < k_4$ (0,0016, 0,0027, 0,0036, 0,0044 s^{-1}) astfel, performanțele de degradare cresc de la 65 până la 93%. Mineralizarea, la fel, a crescut odată cu creșterea concentrației inițiale a DFC de la 55 până la 90%, dar valorile CCO nu se încadrează în concentrația limită admisibilă (CLA = 6-8 mgO/L). Astfel, compușii remanenți (Fig. 4) necesită un tratament suplimentar, de ex. adsorbția pe cărbune activ [12-17].

Oxidarea Fenton și Fenton/UV asistemelor model mixt - amestec de amoxicilină, cefalexină și diclofenac sodic în raport de 1:1:1 în lipsa și prezența surfactanților

Performanța de degradare a substanțelor medicamentoase se mărește odată cu mărirea timpului de reacție de la 0 până la 40 min, în medie, cu 20%, la concentrația ionilor Fe^{2+} de 0.0056 mg/L. Cu mărirea concentrației ionilor Fe^{2+} de la 0,0056 până la 0,56 mg/L, atât degradarea cât și oxidarea/mineralizarea amestecului de medicamente se micșorează. Aceeași legitate se respectă și la mărirea concentrației peroxidului de hidrogen de la 0,0034 până la 0,34 mg/L, însă performanța de degradare este diferită si depinde de natura medicamentului: 13,4% pentru amoxicilină, 16% pentru cefalexină și 33,6% pentru diclofenacul sodic. Această diferență poate fi explicată prin faptul că medicamentele studiate reacționează diferit cu radicalii OH.

Amoxicilina și diclofenacul au în structura inelului benzenic substituenți de ordinul unu, care se oxidează în condiții mult mai dure. Astfel, gradul de oxidare/mineralizare a amestecului de medicamente este maxim (85%), atunci când raportul dintre catalizator și oxidant este doi.

La oxidarea omogenă Fenton a sistemului mixt amoxicilină (AMX) și cefalexină (CLX), s-a constatat că degradarea amoxicilinei are loc mai rapid și mai avansat (90%) comparativ cu degradarea cefalexinei (70%). Aceasta are loc datorită prezenței inelului benzenic din structrura AMX care, fiind un substituent de gradul I ce conține grupa OH, duce la mărirea densității electronice în inelul benzenic. Astfel, la oxidarea antibioticelor se formează produși intermediari cum ar fi acidul hidroxibenzoic pentru AMX și acidul benzoic pentru CLX, care, la rândul lor, au reactivitate diferită față de radicalii OH, formându-se, în continuare, acizi carboxilici saturați și nesaturați.

Natura produșilor intermediari formați influențează atât gradul de degradare, cât și gradul de oxidare/mineralizare. Rezultatele cercetărilor relevă că AMX are un grad de oxidare/mineralizare mai mare (97%) comparativ cu CLX (93%). Dacă se compară rezultatele proceselor de oxidare Fenton a diclofenacului sodic (care are ioni de clor - substituent de ordinul 1 în compoziția inelului benzenic) cu cele ale cefalexinei (care nu conține substituenți în compoziția inelului benzenic), se observă că gradul de degradare a diclofenacului sodic este cu mult mai mare (90%) decât cel al cefalexinei (70%). Aceeași

legitate se respectă și pentru gradul de oxidare/mineralizare. La oxidarea DFC se obține acidul diclobenzoic ca produs intermediar, ceea ce-i permite sa se oxideze mai eficient (91%) datorită prezenței substituentului de gradul 1 (ionii Cl^-), comparativ cu acidul benzoic care se obține la oxidarea și degradarea cefalexinei și, care nu conține substituenți.

Prin urmare, s-a stabilit (Tab. 8) că gradul de degradare și oxidare/mineralizare este mai mare pentru substanțele medicamentoase care conțin substituenți de ordinul 1 în compoziția inelului benzenic din moleculele amoxicilinei și a diclofenacului sodic, iar medicamentele care nu conțin substituenți în inelul benzenic (cefalexina), au gradul de degradare și oxidare/mineralizare mai mic, iar soluțiile nu se epurează până la normele de deversare în bazinele acvatice.

Tabelul 8

Oxidarea/mineralizarea (%) poluanților emergenți în lipsa și prezența surfactanților; $[Fe^{2+}]_0$ = 1,12 mg/L, $[H_2O_2]_0$ = 0,64 mg/L, pH=2,5, 25 ^0C

t, min	*$[AMX : CLX : DFC]_0$*	*$[AMX : CLX : DFC: SBS]_0$*	*$[AMX : CLX : DFC: SBS : CTAB]_0$*
1	74,1	84,4	87,0
5	75,9	88,1	87,5
10	77,7	88,7	88,4
20	80,3	89,4	86,1
30	82,1	84,4	86,1

De aceea a fost studiat procesul de oxidare cu reagentul Fenton a substanțelor medicamentoase în prezența substanțelor surfactante, care conțin inele benzenice – dodecilbenzosulfonat de sodiu și care nu conțin inele benzenice – bromura de cetrimoniu. Rezultatele cercetărilor, prin comparație, sunt prezentate în Tabelul 8. prezența substanțelor surfactante (surfactant anionic și cationic) în soluțiile ce conțin mix de medicamente, duce la mărirea gradului de oxidare/mineralizare. Astfel, în prezența surfactantului anionic SBS [20-26]. care conține inele benzenice, valorile CCOt a sistemul mixt de medicamente [AMX : CLX : DFC: SBS]$_0$ s-au redus cu trei unități, timp de 30 min, iar oxidarea/mineralizarea s-a realizat, în medie, 84%, comparativ cu sistemul mixt [AMX : CLX : DFC]$_0$.

Prezența surfactantului cationic [18,19,21,24]. în sistemele mixte [AMX : CLX : DFC: SBS : CTAB]$_0$ din a cărei structură lipsește inelul benzenic, mărește valorile CCOt. Aceste măriri sunt cauzate de lipsa inelelor benzenice din structura surfactantului CTAB, care sunt destul de stabile și se supun atât oxidării, cît și mineralizării mai lent, chiar și în prezența radicalilor OH.

Supunând fotolizei indirecte sistemele cu conținut de poluanți emergenți, nu au fost remarcate schimbări esențiale ale concentrațiilor inițiale a substratului, de unde s-a dedus

că energia radiațiilor UV-A nu este suficientă pentru a genera transformări ale substratului. La iradiere cu raze UV-C, concentrația compușilor degradați (după valoarea CCO) se micșorează până la concentrația maxima admisibilă de deversare. În prezența surfactantului anionic SBS, la iradiere cu raze UV, se reduce timpul de reacție de la 30 la 10 min.

CONCLUZII

1. Ca rezultat al cercetărilor de laborator s-a stabilit raportul dintre Fe^{2+}*:* H_2O_2 *: AMX* fiind de 1:10:2 în mediul acid (valoarea pH-ului = 2,2) timp de 30 min. În prezența razelor UV, viteza reacției se mărește și aceasta duce la micșorarea timpul de oxidare de 4-5 ori.
2. S-a stabilit că concentrația inițială a amoxicilinei influențează viteza de oxidare, iar dependența vitezei de oxidare de concentrația amoxicilinei în coordonatele lnW = f (lnC) reprezintă o linie dreapta, ceea ce indică ca reacția de oxidare este de ordinul 1.
3. S-a constatat că odată cu mărirea concentratei peroxidului de hidrogen se mărește viteza și eficiența de oxidare și se micșorează timpul de reacție de 2-3 ori.
4. S-a determinat că sistemele model simple ce conțin AMX, au o eficiență de degradare/mineralizare mai mare la oxidarea cu reagentul Fenton și iradiere cu raze UV-A.
5. S-a stabilit că pentru a oxida o soluție ce conține 50 mg/L de cefalexină sunt necesare 3,4 mg/L peroxid de hidrogen și 5,6 mg/L ioni Fe^{2+} în mediul acid (pH = 2,5). Iradierea cu raze UV-C contribuie la producerea suplimentară de radicali hidroxil. În aceste condiții, performanța de degradare este de aproximativ 88% și scade pe măsură ce concentrația de H_2O_2 o depășește pe cea optimă.
6. Rezultatele experimentale au arătat că performanța de degradare a CLX scade odată cu creșterea concentrației de CLX de la 50 la 200 mg/L. În condiții optime, eficiența eliminării după CCO a fost de 83 % și performanța de 88%. Prin urmare, procesul de îndepărtare a CLX ar putea fi descris printr-o reacție pseudocinetică de ordinul 1. Având în vedere rezultatele menționate mai sus, sistemul Fenton/UV poate fi considerat drept o metodă importantă pentru îndepărtarea CLX din apele uzate.
7. Degradarea diclofenacului din soluțiile apoase prin aplicarea AOPs a fost estimată prin studierea cineticii procesului catalitic și fotocatalitic de egradare/mineralizare, fiind monitorizată concentrația DFC și valorile CCO în funcție de diferiți arametri fizico-chimici. Rezultatele obținute relevă că oxidarea catalitică depinde esențial de parametrii fizico-chimici ai mediul de desfășurare a reacției catalitice (pH = 2,5). La fel, s-au stabilit concentrațiile optime de reactanți: astfel, pentru a oxida o soluție de 50 mg/L de DFC este necesară o concentrație de 3,4 mg/L peroxid de hidrogen și 5,6

mg/L ioni Fe^{2+}. Prin urmare raportul optim (molar) dintre reactanți și substrat este de 1:10:15, iar oxidarea se realizează cu o viteză de reacție ($\Delta c/\Delta t$) de $2{,}1 \cdot 10^{-7}$ $molL^{-1}s^{-1}$.

8. Rezultatele experimentale au indicat că cinetica de conversie a diclofenacului se mărește pe măsură ce crește concentrația DFC în sistem de la 25 mg/L până la 100 mg/L. În condiții optime, eficiența eliminării după CCO este de 80,4% și performanța de degradare de 81,6%. Prin urmare, procesul de îndepărtare a DFC ar putea fi descris ca reacție pseudo cinetică de ordinul întâi în primele 600 s de reacție. Având în vedere rezultatele menționate mai sus, procedeul Fenton poate fi utilizat la depoluarea apelor uzate cu conținut de diclofenac sodic.
9. La oxidarea Fenton a mixtului de medicamente (amoxicilină, cefalexină și doclofenac sodic) din soluție apoasă cu concentrația totală de 30 mg/L, s-a constatat că atât performanța de degradare, cât și gradul de oxidare/mineralizare depinde de raportul concentrațiilor molare dintre reactanți $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$.
10. Prezența substanțelor surfactante (surfactant anionic și cationic) în soluțiile ce conțin mix de medicamente, duce la mărirea gradului de oxidare/mineralizare de la 74 până la 84% în prezența sodiului docecilbenzosulfonat care conține inele benzenice și de la 84 până la 88% în prezența și a bromurei de cetrimoniu din a cărei structură lipsește inelul benzenic. Inelele benzenice sunt destul de stabile și se supun oxidării si mineralizării mai lent, chiar și în prezența radicalilor OH.

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. MOCANU, L.; DUCA, Gh.: GONŢA, M.; MATVEEVICI, V.; PORUBIN-SCHIMBATOR, V. Optimizarea procesului de oxidare catalitică a contaminanților emergenți farmaceutici (amoxicilina) în soluție apoasă. În: *Perspectivele şi Problemele Integrării în Spaţiul European al Cercetării şi Educaţiei,* Cahul, 2020, 7(1), 325-331. ISBN 978-9975-88-040-4.
2. MOCANU, L.; GONŢA, M.; MATVEEVICI, V. Optimizarea procesului de oxidare catalitică a amoxicilinei în soluții apoase. *Studia Universitatis (Seria Ştiinţe Reale şi ale Naturii*), 2020, 1(131), 38-47. ISSN 1814-3237 ISSNe 1857-498X
3. 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, 289.

4. 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
5. 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
6. MOCANU, L.; GONŢA, M.; PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Catalytic oxidation of amoxicillin and cephalexin in aqueous Solution using fenton process – a comparative study. In: *6th International Youth Congress "Sustainable development: Environmental protection. Energy saving. Sustainable environmental management*, Lvov, 2021, 126. ISBN 978-617-655-206-2.
7. MOCANU, L.; GONŢA, M.; PORUBIN-SCHIMBATOR, V. Stabilirea parametrilor fizico-chimici de oxidare fotochimică a cefalexinei cu reagentul Fenton. În: *Perspectivele şi Problemele Integrării în Spaţiul European al Cercetării şi Educației*, Cahul, 2021, 8(1), 310-318. ISSN 2587-3563.
8. MOCANU, L.; GONŢA, M.; PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Oxidarea cefalexinei prin fotoliză directă și indusă. În: *Conferință ştiinţifică 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.
9. MOCANU, L.; GONŢA, M.; MATVEEVICI, V.; DUCA, Gh.; PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V. Îndepărtarea cefalexinei din soluții apoase utilizând procesul fotocatalitic Fenton. *Revista de Ştiinţă, Inovare, Cultură şi Artă „Akademos*". 2021, 2(61), 53-60. ISSN 1857-0461, DOI: 10.52673/18570461.21.2-61.03
10. 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-202*2, 2022, 1, 94-95. DOI: 10.19261/eec.2022.v1. ISBN 978-9975-159-07-4.
11. 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.
12. MOCANU, L.; GONTA, M.; POPAZ, I. Degradarea diclofenacului de sodiu din soluții apoase prin utilizarea proceselor de oxidare avansată. În: *Conferința ştiinţifică naţională cu participare internaţională „Integrare Prin Cercetare și 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.; 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

14. GONŢA, 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.

15. POPAZ, I.; GONTA, M. Кинетические закономерности деградации диклофенака с использованием процессов каталитического и фотокаталитического окисления. In: *Sesiunea naţională cu participare internaţională de comunicări ştiinţifice studenţeşti, Ediţia a 27-a*, 15 februarie-15 martie 2023: Rezumatele comunicărilor, Editura USM, 2023, 1, 69-70. ISBN 978-9975-62-547-0.

16. MOCANU, L.; GONTA, M.; MATVEEVICI, V.; POPAZ, I. Fenton oxidation of sodium diclofenac. In: *Abstract Book National Conference with international participation „Natural sciences in the dialogue of generations", September 14-15, 2023, Chisinau, Republic of Moldov*a, 2023, 171. ISBN 978-9975-3430-9-1.

17. 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 .

18. PORUBIN–SCHIMBATOR, V.; GONŢA, M.; MOCANU, L. Procesele avansate de oxidare (reagentul Fenton) pentru mineralizarea surfactantului cationic cetil-trimetil-amoniu bromide. În: *Perspectivele şi Problemele Integrării în Spaţiul European al Cercetării şi Educaţiei,* Cahul, 2020, 7(1), 332-337. ISBN 978-9975-88-040-4.

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

20. PORUBIN–SCHIMBATOR, V.; GONŢA, M.; MOCANU, L. Procesele avansate de foto-oxidare (reagentul Fenton) pentru mineralizarea surfactantului anionic 2-etil-hexil sulfat de natriu. În: *Perspectivele şi Problemele Integrării în Spaţiul European al Cercetării şi Educaţiei*, Cahul, 2021, 8(1), 319-326. ISSN 2587-3563.

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

22. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V.; GONŢA, M.; MOCANU, L. Oxidarea catalitică cu reagentul Fenton a surfactantului anionic 2-etil-hexil sulfat de sodiu. În: *Conferință științifică națională cu participare internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare" Științe ale naturii și exacte, dedicată aniversării a 75-a a Universității de Stat din Moldova*, Chișinău, 2021, 136-139. ISBN 978-9975-152-48-8. ISBN 978-9975-152-50-1.

23. 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. Științele vieții*, 2021, 1(343), 166-173. ISSN 1857-064X.

24. GONTA, M.; PORUBIN-SCHIMBATOR V.; MOCANU, L. Comparative oxidation of surfactants cetyltrimethylammonium bromide and sodium 2-ethyl-hexyl sulfate in aqueous solutions by using Fenton's reagent. In: *Handbook of Research on Water Sciences and Society, Chapter 3*, IGI GLOBAL, 2022, 64-86. DOI: 10.4018/978-1-7998-7356-3.ch003.

25. GONTA, M.; MOCANU, L.; LEONTIEV, E. Oxidarea/mineralizarea surfactantului anionic dodecilbenzsulfonatului de sodiu cu reagentul Fenton. În: *Conferinţa ştiinţifică naţională cu participare internaţională „Integrare Prin Cercetare și Inovare*", dedicată zilei internaționale a științei pentru pace și dezvoltare, Științe ale naturii și exacte, 2022, 158-162. ISBN 978-9975-62-469-5.

26. GONTA, M.; LEONTIEV, E.; MOCANU, L. Oxidation/mineralization of anionic sodium dodecyl benzenesulfonate surfactant by Fenton reagent. In: B*ook of abstract. Scientific seminar Ecological Chemistry Ensures a Healthy Environment,* Chisinau, 2022, 12. DOI: 10.19261/enece.2022.ab03.