

ÎNDEPĂRTAREA CEFALEXINEI DIN SOLUȚII APOASE UTILIZÂND PROCESUL FOTOCATALITIC FENTON

<https://doi.org/10.52673/18570461.21.2-61.03>

CZU:544.526.5:615.2

Cercetător științific **Larisa MOCANU**¹

E-mail: lmdordea@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3306-5292>

Doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar **Maria GONȚA**²

E-mail: mvgonta@yahoo.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3476-0967>

Doctor în științe chimice, cercetător științific **Vera MATVEEVICI**¹

E-mail: vmatveevici@yahoo.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4669-0081>

Academician, doctor habilitat în științe chimice, profesor universitar **Gheorghe DUCA**²

E-mail: ggduca@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7265-6293>

Doctorand **Veronica PORUBIN-SCHIMBĂTOR**²

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2640-3134>

E-mail: varvaraporubin@mail.ru

¹Universitatea de Stat din Moldova

²Institutul de Chimie, Centrul Chimie Fizică și Anorganică

REMOVAL OF CEPHALEXIN FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING THE FENTON PHOTOCATALYTIC PROCESS

Summary. This paper aims to study the degradation and oxidation/mineralization process of cephalexin in model systems using Fenton's reagent for UV irradiation ($\lambda = 254$ nm). The effect of pH (2-11), concentration of H_2O_2 (0,34-34 mg/L) and concentration of Fe(II) (0-28 mg/L) on the degradation of 50 mg/L CPX were investigated. It has been determined optimum conditions for photocatalytic oxidation of CPX. Increasing the amount of H_2O_2 plays an inhibitory role in the production of hydroxyl radicals and reduces the process efficiency. This can be attributed to the reaction of excess peroxide with $\cdot OH$ and the formation of $HO_2\cdot$; which has less oxidizing power compared to free hydroxyl radical. And as the concentration of the catalyst increases to the optimum, the excess of Fe(II) ions reacts with the hydroxyl radical and, therefore, the efficiency of the process also is reduced. Accordingly, the optimum degradation efficiency of 88 % and 83% for COD was obtained under the following conditions: pH 2,5, H_2O_2 concentration – 3,4 mg/L, Fe(II) ions concentration – 5,6 mg/L, cephalexin concentration – 50 mg/L, and reaction time – 60 min. Thus, the current study demonstrated that the photo-Fenton reactor can be used effectively as an advanced oxidation treatment unit for degradation of cephalexin under optimized environmental conditions.

Keywords: cephalexin, photocatalytic oxidation, photo-Fenton reagent, UV irradiation, physicochemical parameters, optimization.

Rezumat. În această lucrare s-a studiat procesul de degradare și oxidare/mineralizare a cefalexinei (CLX) din sisteme model prin procese de oxidare avansată cu utilizarea reagentului Fenton la iradiere cu raze UV ($\lambda=254$ nm). S-au determinat condițiile optime de oxidare fotocatalitică a CLX în funcție de diferiți parametri fizico-chimici: pH-ul mediului de reacție, timpul de reacție, concentrația oxidantului (H_2O_2), a catalizatorului (ioni Fe(II)) și a substratului. După cum s-a stabilit, creșterea concentrației de H_2O_2 față de cea optimă inhibă formarea radicalilor hidroxil și duce la generarea radicalilor $HO_2\cdot$; care au un potențial de oxidare mai mic comparativ cu $\cdot OH$. Iar pe măsură ce concentrația catalizatorului crește față de cea optimă, excesul de ioni Fe(II) reacționează cu radicalul hidroxil și, prin urmare, se reduce eficiența procesului. În baza rezultatelor obținute la foto-oxidarea catalitică a sistemului ce conține 50 mg/L CLX în prezența a 3,4 mg/L peroxid de hidrogen și 5,6 mg/L ioni Fe(II) timp de 60 min în mediul acid (pH=2,5) a fost determinată eficiența de degradare de 88 % și eficiența de oxidare/mineralizare de 83 %. La fel, s-au calculat constantele de viteză în funcție de parametrii fizico-chimici optimizați.

Cuvinte-cheie: cefalexină, oxidare fotocatalitică, reagent Fenton, iradiere cu raze UV, parametri fizico-chimici, optimizare.

INTRODUCERE

Prezența compușilor farmaceutici (CF) în apele uzate prezintă un pericol efectiv pentru mediul înconjurător. Astfel, din studiile efectuate constatăm apariția unei noi clase de contaminanți emergenți, numiți micropoluanti sau compuși farmaceutici [1; 2; 3]. În natură, CF se găsesc în concentrații foarte mici (de la micrograme/litru până la nanograme/litru), influența lor asupra mediului și sănătății umane fiind puțin studiată [2; 3; 4]. Antibioticele sunt utilizate atât în medicina umană, cât și în cea veterinară, în consecință, CF sunt identificați în apele subterane, de suprafață, în sol etc. [3; 5; 6].

Printre multitudinea de antibiotice, cefalexina (CLX) este un preparat ce aparține clasei de cefalosporine de primă generație (tabelul 1), având un inel heteroatomic în structura sa chimică format din trei atomi de carbon și un atom de azot, caracterizând cefalexina ca un β -lactam [7; 8]. Acest medicament, prescris în mod obișnuit pentru a trata mai multe infecții ale tractului respirator și urinar, posedă un spectru larg de acțiune antimicrobiană, astfel fiind unul dintre cele mai consumate antibiotice din lume [3]. Studiile au arătat că doar 10 % din cefalexina consumată este metabolizată de către organism, aproximativ 90 % din doza administrată fiind excretată prin urină și fecale în forma sa nemodificată împreună cu metaboliții săi. Acumularea acestui contaminant (C) în mediul ambiant duce la apariția agenților patogeni multirezistenți, provocând un impact negativ imens asupra sănătății umane și a ecosistemelor [1; 3; 9].

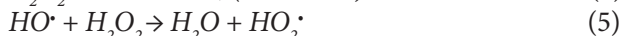
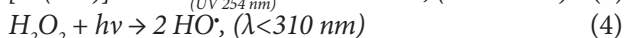
Prin urmare, studiul proceselor de îndepărtare a CF din apele reziduale este important și suscită încontinuu interesul cercetătorilor din acest domeniu. Pentru îndepărtarea acestor tipuri de emergenți farmaceutici se utilizează pe larg metodele chimice, fizice și biologice [10-12]. Studiile au demonstrat că procesele convenționale au diferite rate de îndepărtare, variind într-un interval de la 20 % până la 90 %. În plus, se generează cantități mari de deșeuri și subproduse care pot fi mai toxice decât antibioticul însuși [4].

Dintre metodele distructive, prezintă interes științific procesele de oxidare avansată (POA), întrucât acestea au un potențial mare de transformare a majorității compușilor farmaceutici organici în compuși cu masă moleculară mai mică [2; 4; 6; 9; 10; 12]. De asemenea, procesele respective generează specii reactive de oxigen, în principal, radicali hidroxil ($\text{HO}\cdot$), care sunt agenți puternici de oxidare ($E=2,8\text{ V}$) și foarte reactivi (timpul de înjumătățire $\sim 1\text{ ns}$ [13]). Acești radicali hidroxil, fiind particule care au deficit de electroni, reacționează cu grupele compușilor organici bogate în

electroni formând adesea contaminanți mai puțin nocivi decât compusul inițial [12; 14]. Mai mult, mineralizarea completă a CF (conversia până la CO_2 , H_2O și compuși anorganici) poate fi realizată și fără transferul de fază al poluanților [12].

Conform literaturii [1; 2; 4], procesul foto-Fenton (ecuațiile 1-6) este economic, simplu din punct de vedere tehnic și extrem de eficient pentru oxidarea, în special, a antibioticelor din apele uzate. În plus, iradierea cu raze UV accelerează generarea de radicali $\cdot\text{OH}$, reducând astfel consumul de H_2O_2 în comparație cu procesul tradițional Fenton [14].

Sistemul foto-Fenton implică în primul rând reacția dintre ionii Fe(II) cu peroxidul de hidrogen (ecuația 1). Apoi, ionii Fe(III) , produși inițial, formează complexi aqua ferici (de exemplu, $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$), care absorb lumina între 290 și 410 nm și pot fi reduși în mediul apos prin acțiunea razelor UV, generându-se suplimentar radicali hidroxil (ecuația 3) la fotoreducerea ionilor Fe(III) în ioni Fe(II) în mediul acid (ecuația 2) [5; 15] și prin fotoliza peroxidului de hidrogen (ecuația 4), reacție caracteristică proceselor redox.



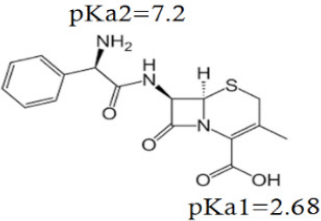
Procedeele de oxidare cu reagentul foto-Fenton este o metodă convenabilă de laborator, fiind însă foarte importantă optimizarea condițiilor operaționale pentru obținerea unui rezultat cu eficiență înaltă. În contextul dat, acest studiu are ca scop principal stabilirea parametrilor fizico-chimici în procesul de oxidare/mineralizare și degradare a cefalexinei în funcție de un șir de parametri: pH-ul mediului de reacție, concentrația peroxidului de hidrogen (H_2O_2), concentrația ionilor Fe(II) , timpul de reacție și concentrația CLX.

MATERIALE ȘI METODE

Cercetările au fost efectuate în cadrul Laboratorului de Cercetări Științifice „Chimie ecologică și tehnologii chimice moderne” de la Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova. Toate substanțele utilizate în lucrarea de față au fost chimic pure. Cefalexina sub formă de pulbere, cu specificațiile din tabelul 1, a fost procurată de la Acros. În calitate de agent de oxidare s-a folosit peroxidul de hidrogen (H_2O_2 , 30 %, Sigma-Aldrich). Sarea Mohr ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99 %, Ecochimie SRL) a servit drept sursă de ioni Fe(II) . Pentru ajustarea pH-ului s-au utilizat soluțiile obținute din acidul sulfuric concentrat (H_2SO_4 , 98 %, Acros).

Tabelul 1

Structura chimică, specificațiile și valorile pKa a CLX [16]

	Formula de structură și cea moleculară	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₄ S
	Masa moleculară	347,4 g/mol
	Stare de agregare	Solidă
	Solubilitatea în apă	10 g/L (la 298 °K)

Prepararea soluției de antibiotic. O cantitate fixă de cefalexină (0,2000 g) (cu specificațiile tehnice din tabelul 1) a fost în prealabil cântărită cu ajutorul balanței analitice (KERN) și transferată într-un balon cotaț de 0,1 L. Astfel, soluția stoc are concentrația finală de 2,0 g/L. Soluția de cefalexină a fost preparată zilnic din cauza posibilelor transformări ale medicamentului.

Echipamentul și modelarea sistemelor în procesele fotochimice. Procesele fotochimice au fost realizate într-un reactor discontinuu de tip deschis (confectionat 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 o 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 cefalexină de concentrația 50 mg/L 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 antibiotic 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 soluția ce conține ioni Fe(II) și s-a reajustat pH-ul cu un pH-metru de tip Consort C3030 folosindu-se H₂SO₄ (1N). Agitarea a fost prelungită pentru încă 1 min cu ajutorul agitatorului magnetic de tip MSH-20D și soluțiile au fost transferate în reactorul de tip deschis din camera UV. S-a continuat agitarea pentru încă 30 sec și s-a adăugat oxidantul (H₂O₂) cu concentrația corespunzătoare. S-a fixat timpul de reacție zero, iar la intervale fixe de 1, 5, 30, 60 și 120 min s-au prelevat câte 5 mL de probă și s-a determinat concentrația remanentă a antibioticului (C_r) și consumul chimic de oxigen (CCO).

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.

Metodele spectrofotometrice s-au aplicat pentru determinarea concentrației remanente a CLX după maximum de absorbție (C_r) și concentrația compușilor organici (CCO), conform metodicelor [17; 18].

Concentrația remanentă a substratului (CLX) a fost determinată prin măsurarea absorbției la $\lambda = 260$ nm din curba de calibrare, conform ecuației de regresie: $y = 0,0298x + 0,00458$, unde coeficientul de corelație este 0,9994. În conformitate cu legea Lambert-Beer, concentrațiile se înscriu pe o dreaptă liniară în intervalul de concentrații de la 1,0 până la 100,0 mg/L.

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

$$\text{Log}(W) = \text{log}(k) + n\text{Log}([C_0]),$$

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

[C₀] – concentrațiile inițiale ale reactanților;

K – constantele de viteză; n – ordinile parțiale de reacție.

Din regresia liniară $\text{Log}(W) = f(\text{Log}[C_0])$ se calculează k și n: $\text{Log}(W) = f(\text{Log}[C_0])$.

Concentrația remanentă a poluanților organici a fost calculată după determinarea CCO din curba de calibrare a absorbției, măsurată la $\lambda = 600$ nm, în funcție de CCO și a fost determinată, conform ecuației drepte de regresie: absorbția = 0,0016 x concentrația (mg/L) + 0,003, unde coeficientul de regresie este r² = 0,9998, panta dreptei are valoarea 0,0016, iar interceptul cu ordonata este + 0,003.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

În scopul optimizării procesului de oxidare a CLX cu reagentul foto-Fenton la iradiere cu raze UV, concentrația de lucru a soluției de antibiotic a fost de 50 mg/L. Această concentrație inițială a fost aleasă în baza valorilor reale, determinate în apele uzate industriale farmaceutice [2].

Performanța foto-oxidării sistemului ce conține CLX depinde semnificativ de mediul de desfășurare a reacției foto-Fenton. Valoarea pH-ului influențează asupra structurii poluantului, a vitezei reacției de oxidare, precum și asupra producerii radicalilor $\cdot\text{OH}$. În sistem se formează diferite specii de ioni de fier, care sunt principalii componenți responsabili de descompunerea peroxidului de hidrogen și generarea radicalilor OH^- [2].

În vederea stabilirii valorii optime a pH-ului au fost testate valori ale acestuia în intervalul de la 2 până la 11, menținându-se constante concentrațiile reactanților și ale substratului. Alegerea acestui interval a fost realizată în conformitate cu valorile pK_a ale cefalexinei (tabelul 1) [16]. Studiile din ultimii ani arată o performanță ridicată de oxidare a antibioticelor la $\text{pH} = 3$ [19] și recomandă ca POA a antibioticilor să se realizeze în intervalul de $\text{pH} 2-4$, deoarece la $\text{pH} < 2$, scade stabilitatea H_2O_2 din cauza formării ionilor de hidroxoniu (H_3O^+), ceea ce reduce reactivitatea sa cu ionii Fe(II) . La fel, în aceste condiții, cantitatea ionilor Fe(III) scade, formându-se ioni H^+ care inhibă formarea radicalilor $\cdot\text{OH}$. Creșterea pH-ului peste 4,0 inhibă atât regenerarea speciei active de Fe(II) , cât și formarea radicalilor hidroxil $\cdot\text{OH}$ [4].

Procesul de fotodegradare a CLX a fost studiat la $\text{pH} 2,0, 2,5, 4,0, 7,5$ și $11,0$, iar potrivit rezultatelor (figura 1), cinetica fotodegradării depinde de pH-ul mediului de reacție. Astfel, în primele 60 sec degradează 50 % de CLX, după care are loc o scădere cu încă 20 % timp de 30 min. Pentru acest studiu, o performanță de 88 % se obține în mediul puternic acid (la pH de 2-2,5) și, respectiv, scade neesențial odată cu mărirea valorilor pH (83 %). Scăderea concentrației CLX se dato-

rează, pe de-o parte, reacției de hidroliză și dimerizare (prin atac nucleofil al grupei amino din lanțul lateral asupra grupei carbonil β -lactamice) cu formarea de produși intermediari, iar pe de altă parte depinde de cantitatea de radicali hidroxil.

Așa cum s-a indicat mai sus, pH-ul optim este de 2,5. Acest fapt este confirmat și de mărirea constantei de viteză k_2 care este $0,0165 \text{ min}^{-1}$ (la $\text{pH} = 2,5$), comparativ cu constantele k_1 și k_3 , care sunt $0,0109$ și $0,0161 \text{ min}^{-1}$. Creșterea constantei de viteză odată cu mărirea valorilor pH se explică reieșind din structură moleculară a CLX, care are tendința de a interacționa cu protonii de hidrogen. Prin urmare, atunci când pH-ul este puternic acid, crește concentrația protonilor de hidrogen în mediul de reacție, iar prin absorbția lor se modifică structura CLX. Datorită structurii moleculare a CLX, tendința de a absorbi ionul pozitiv este mare și, prin urmare, când pH-ul este redus sarcina pozitivă a mediului de reacție crește, iar CLX este modificată prin absorbția sarcinii pozitive și se elimină [20]. Unii cercetători interpretează efectul pH-ului pe baza pK_a a antibioticului. CLX este un grup de antibiotice β -lactamice și are două site-uri de legare a protonilor, care au o constantă de aciditate scăzută a acidului carboxilic ($\text{pK}_a=2,69-3,63$) din gruparea β -lactamică ($\text{pK}_a=2,69-3,63$) [20]. Din acest motiv, moleculele de CLX sunt mai disponibile pentru oxidare în mediul acid, ceea ce duce la o eliminare până la 88 % din cantitatea inițială a antibioticului.

În mediul acid, protonarea atomului de azot scade (în special a azotului amidic, datorită acidității sale mai mari decât cea a azotului aminic), însă la valori ale pH-ului mai mari de 3,0, forțele de repulsie reduc interacțiunea dintre sarcinile negative ale soluției și perechile de electroni liberi ale grupei amine, amidice

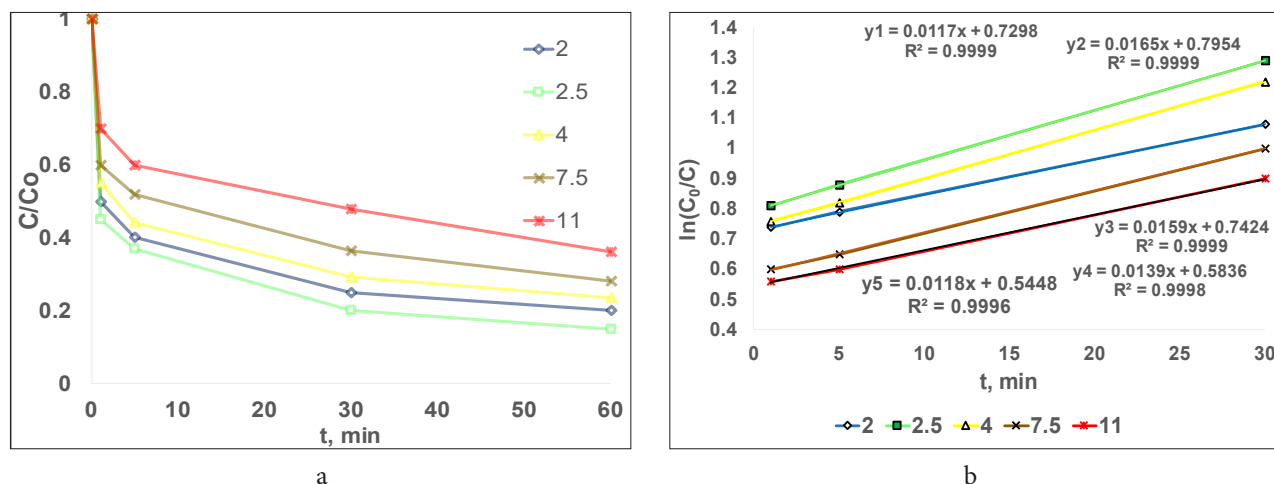


Figura 1. Cinetica fotodegradării CLX la diferite valori ale pH-ului; $[\text{CLX}]_0 = 51,0 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe(II)}]_0 = 0,56 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3,4 \text{ mg/L}$, $\text{UV} = 254 \text{ nm}$.
 Notă: y^1 corespunde pH-ului 2,0; y^2 corespunde pH-ului 2,5; y^3 corespunde pH-ului 4,0; y^4 corespunde pH-ului 7,5 și y^5 corespunde pH-ului 11,0.

și ionului carboxilat [7] ceea ce duce la valori mai mici atât după degradarea CPX (74 și 71 %, la valori ale pH-ului de 7,5 și 11,0, respectiv), cât și după valorile CCO (75 %).

Ineficiența fotooxidării CLX la pH-ul bazic la fel, este atribuită transformării speciilor de fier hidratat în specii ferice coloidale. În această ultimă formă, ionii Fe(II) descompun catalitic apa oxigenată în oxigen și apă, fără a forma radicali hidroxil. Tot la pH > 4,0 se produce o precipitare masivă a hidroxidului de fier, astfel fiind necesar un tratament suplimentar.

În concluzie, ca rezultat al studierii procesului de fotodegradare a CLX în intervalul pH-ului de la 2,0 până la 11,0, s-a stabilit ca la pH de 2,5 se obțin cele mai mari performanțe de degradare și de oxidare/mineralizare.

Influența concentrației peroxidului de hidrogen la iradiere cu raze UV

Concentrațiile peroxidului de hidrogen și ale ionilor Fe(II) sunt factori importanți care în mod direct influențează viteza de reacție și performanța de îndepărtare [2].

În lucrarea dată s-a studiat influența diferitor concentrații de H_2O_2 în intervalul de 0-34,0 mg/L asupra degradării CLX. La interacțiunea ionilor Fe(II) cu peroxid de hidrogen și iradierea cu raze UV (sursă suplimentară de radicali $\cdot OH$) are loc producerea radicalilor de $\cdot OH$ (ecuația 1) [7] care se caracterizează printr-o constantă de viteză înaltă ($k=53-76 \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$), dar etapa de regenerare a ionilor Fe(II) este semnificativ mai lentă ($k=10^{-6}-10^{-2} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$). Din acest motiv, după etapa inițială, producția de radicali se reduce, în plus, radicalul hidroperoxil generat (ecuația 5) ($HOO\cdot$; $E=1,46 \text{ V}$) este un agent oxidant mai slab decât radicalul hidroxil $\cdot OH$ ($E=2,80 \text{ V}$). În consecință, degra-

darea antibioticelor este practic stopată după primele 10 min. Însă, în procesul foto-Fenton, razele UV accelerează regenerarea ionilor Fe(II) și crește cantitatea de $\cdot OH$ disponibilă pentru degradarea CLX, astfel rezultând performanțe înalte [14]. Prin urmare, pentru stabilirea concentrației optime de H_2O_2 s-a menținut constantă concentrația ionilor Fe(II)–0,56 mg/L și s-a variat concentrația oxidantului în intervalul de mai sus, la pH de 2,5 timp de 120 min.

Din rezultatele prezentate în figura 2 se observă că performanța procesului de fotooxidare a CLX depinde de concentrația oxidantului, fapt confirmat și de constantele de viteză (figura 2b).

Astfel, eficiența eliminării CLX în funcție de cele patru concentrații ale oxidantului (0,34, 3,4, 17,0 și 34 mg/L peroxid de hidrogen) a fost de 76,2, 78,0, 74,3 și, respectiv, 74,38 %. Rezultatele au arătat că o creștere a concentrației de peroxid de hidrogen în intervalul 0,34-34 mg/L crește eficiența după valorile CCO timp de 60 min până la concentrația optimă, după care, odată cu sporirea concentrației oxidantului, eficiența scade: 79, 82, 74 și 74 %.

În baza rezultatelor din prezentul studiu, se constată că pentru a oxida un sistem ce conține CLX cu o concentrație de 50 mg/L sunt necesare 3,4 mg/L H_2O_2 . Concentrațiile suplimentare de H_2O_2 inhibă formarea radicalilor hidroxil și duc la generarea radicalilor $HO_2\cdot$, care au un potențial de oxidare mai mic comparativ cu $\cdot OH$ [7]. După cum se poate concluziona, concentrațiile mari de H_2O_2 acționează ca un inhibitor al formării $\cdot OH$ și, în consecință, reduc eficiența procesului. Aceste rezultate sunt în concordanță cu celelalte studii raportate privind descompunerea cloramfenicolului, amoxicilinei, ampicilinei și coloxazinei cu reagentul Fenton la iradiere cu raze UV [9].

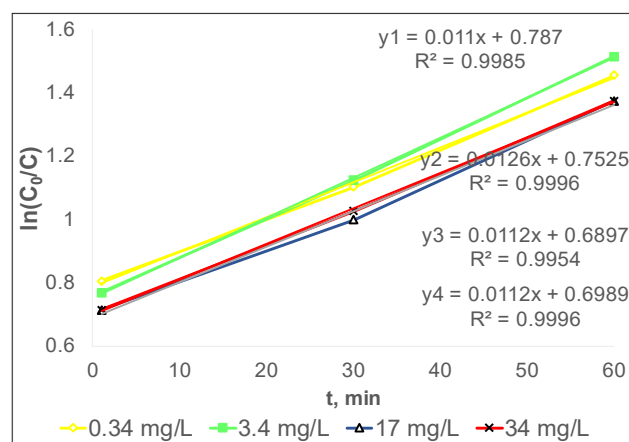
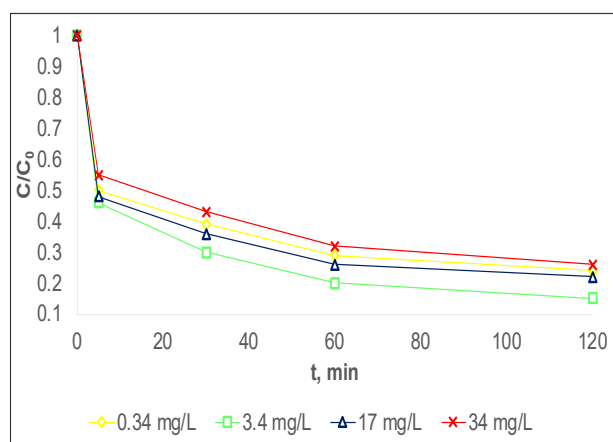


Figura 2. Cinetica fotodegradării CLX la variația concentrației inițiale a H_2O_2 ;

$[CLX]_0 = 51,0 \text{ mg/L}$, $[Fe(II)]_0 = 0,56 \text{ mg/L}$, pH = 2,5, UV = 254 nm.

Notă: y^1 corespunde 0,34 mg/L H_2O_2 ; y^2 corespunde 3,4 mg/L H_2O_2 ;

y^3 corespunde 17,0 mg/L H_2O_2 și y^4 corespunde 34,0 mg/L H_2O_2 .

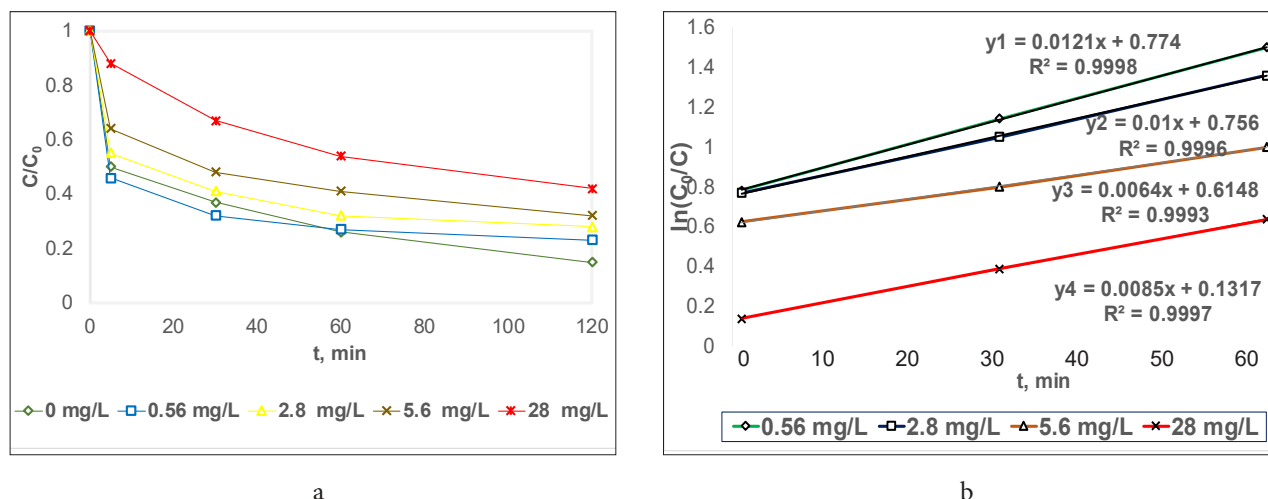


Figura 3. Cinetica fotodegradării CLX la variația concentrației inițiale a ionilor Fe(II);

[CLX]₀ = 51,0 mg/L, [H₂O₂]₀ = 3,4 mg/L, pH = 2,5, UV = 254 nm.

Notă: y^1 corespunde 0,56 mg/L ioni Fe(II); y^2 corespunde 2,8 mg/L ioni Fe(II);

y^3 corespunde 5,6 mg/L ioni Fe(II) și y^4 corespunde 28 mg/L ioni Fe(II).

Influența concentrației ionilor Fe(II) la iradiere cu raze UV

Pentru stabilirea concentrației optime de catalizator, s-a păstrat constantă concentrația peroxidului de hidrogen (3,4 mg/L) și s-a variat concentrația ionilor Fe(II) în intervalul de la 0,56 până la 28 mg/L, ținându-se cont că concentrația limită admisibilă (CLA) pentru ionii Fe(II) este de 10 mg/L (figura 3). În baza rezultatelor obținute (figura 3a) se observă că, în lipsa catalizatorului, degradarea are loc rapid și este în continuă creștere chiar și după două ore de reacție.

În prezența catalizatorului, se observă că pe măsură ce concentrația ionilor Fe(II) crește, performanța de degradare scade de la 73 % pentru concentrația de 0,56 mg/L până la 46 % pentru 28 mg/L după 60 min de reacție. Această ineficiență este confirmată și de constantele de viteză (figura 3b), unde $k_1 > k_2 > k_4 > k_3$ și au valori după cum urmează: 0,0121, 0,01, 0,0085 și 0,0064 min⁻¹. Prin urmare, performanța de degradare a cefalexinei a crescut odată cu creșterea concentrației ionilor Fe(II) până la un nivel specific (0-0,56 mg/L) și apoi a început să scadă pentru ionii [Fe(II)] = 2,8-28 mg/L.

Astfel, se constată că degradarea poluantului CLX este practic proporțională cu formarea $\cdot\text{OH}$, pe măsură ce concentrația catalizatorului crește, excesul ionilor Fe(II) reacționează cu radicalul hidroxil și, în consecință, reduce eficiența procesului [1; 2].

Influența timpului de reacție

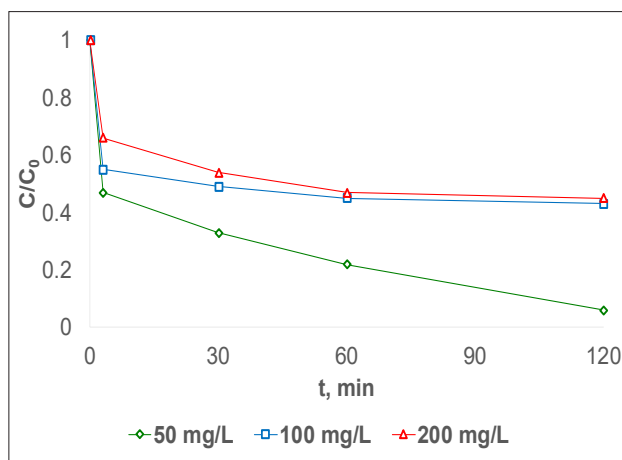
Optimizarea timpului de reacție pe durata procesului de oxidare foto-Fenton are două avantaje: pe de o parte, reduce costul operațional și consumul de energie, iar pe de altă parte, influențează direct reacțiile chimice și viteza de degradare a CLX.

În conformitate cu figura 3, eficiența eliminării CLX la timpii de reacție de 3, 30, 60 și 120 min a fost 53,7, 67,7, 73,1 și, respectiv, 77,1 %. Rezultatele privind influența timpului asupra procesului de oxidare a CLX arată că, pe măsură ce timpul a crescut de la 0 la 3 min, concentrația CLX s-a redus cu 53,7 %, deoarece în acest interval de timp are loc interacțiunea ionilor Fe(II) cu peroxidul de hidrogen, iar ca rezultat se produce o cantitate mai mare de radicali $\cdot\text{OH}$ capabili să degradeze mai multe molecule de cefalexină cu o viteză de reacție (W) de $1,415 \cdot 10^{-6} \text{ molL}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Cu toate acestea, s-a observat că prelungirea, în continuare, a timpului de reacție de la 3 până la 30 min duce la o degradare de doar 14 %, iar în continuare eficiența crește nesemnificativ cu 7 și, respectiv, 4 % comparativ cu timpul de 3 min. Deși creșterea timpului de reacție poate favoriza producția de radicali $\cdot\text{OH}$ și, ulterior, poate îmbunătăți performanța de degradare a CLX, în acest studiu s-a stabilit că timpul optim este de 30 min.

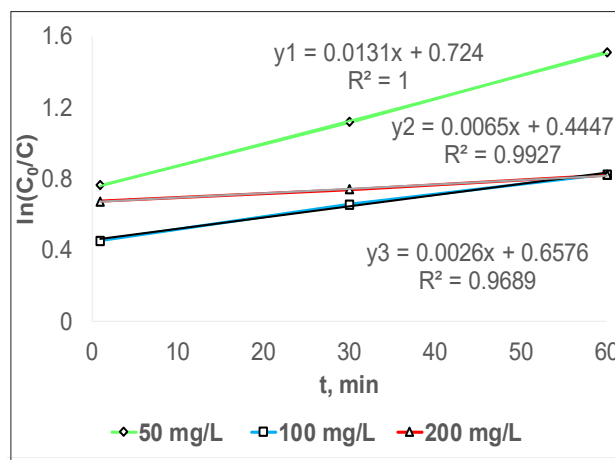
În condițiile respective, eficiența îndepărtării după valorile CCO este de 78 % în lipsa catalizatorului și crește până la 86 % pentru 28 mg/L ionii Fe(II). Această creștere confirmă faptul că în timpul foto-oxidării produsul inițial se oxidează/mineralizează și formează produși intermediari [2; 9]. Ca rezultat, sistemul apos ce conține 50 mg/L de CLX și 3,4 mg/L H₂O₂ are o eficiență de eliminare de 78 %, iar după adsorbția pe cărbune activ performanța ajunge la 90 % în prezența a 0,56 mg/L ioni de Fe(II).

Influența concentrației inițiale a cefalexinei

În vederea optimizării concentrației inițiale de CLX, s-a investigat efectul de îndepărtare și gradul de oxidare/mineralizare în intervalul de concentrații de



a



b

Figura 4. Cinetica fotodegradării CLX în intervalul de concentrații inițiale 50-200 mg/L; pH = 2,5, UV = 254 nm.

Notă: y^1 corespunde 50 mg/L CLX; y^2 corespunde 100 mg/L CLX; y^3 corespunde 200 mg/L CLX.

la 50 până la 200 mg/L. Conform datelor din figura 4a, eficiența degradării CLX a scăzut pe măsură ce concentrația CLX a crescut de la 50 până la 200 mg/L. Mai mult, o degradare înaltă a fost atinsă la 120 min de reacție la concentrația de 50 mg/L (90 %). În plus, conform datelor din figura 4b, constantele de viteză, la fel, se micșorează odată cu creșterea concentrației de CLX, după cum urmează: $k_1 > k_2 > k_3$. La concentrații scăzute de antibiotic, radicalii hidroxil pot oxida un procent ridicat de contaminanți din sistemul de reacție; dar prin creșterea concentrației de CLX cantitatea de ioni hidroxil produși nu este suficientă pentru eliminarea completă a antibioticului [20]. Aceste rezultate sunt în conformitate cu rezultatele prezentate de alte grupe de cercetători [1; 10; 14; 21]. Aceleași legități se respectă și pentru consumul chimic de oxigen (CCO): valorile CCO cresc, în medie, de la 14 până la 30 mgO/L odată cu mărirea concentrației CLX. Deși eficiența de oxidare/mineralizare a crescut odată cu mărirea concentrației CLX de la 82, 88 și 91 % pentru

concentrația de 50, 100 și, respectiv, 200 mg/L CLX (figura 5) valorile CCO nu se încadrează în concentrația limită admisibilă ($CLA_{CCO} = 6-8$ mgO/L).

Astfel, compușii remanenți necesită un tratament suplimentar, precum adsorbția pe cărbune activ, proces ce contribuie la diminuarea valorilor CCO.

CONCLUZII

Degradarea cefalexinei din soluțiile apoase prin aplicarea procesului Fenton la iradiere cu raze UV ($\lambda = 254$ nm) a fost estimată prin studierea cineticii procesului catalitic, fiind monitorizată concentrația CLX în funcție de diferiți parametri fizico-chimici. Rezultatele obținute relevă că oxidarea fotocatalitică depinde esențial de mediul de desfășurare a reacției catalitice (pH = 2,5). La fel, s-au stabilit concentrațiile optime de reactanți: astfel, 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(II). Iradierea cu raze UV ($\lambda = 254$ nm) 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.

Rezultatele experimentale au arătat că rata de îndepărtare 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.

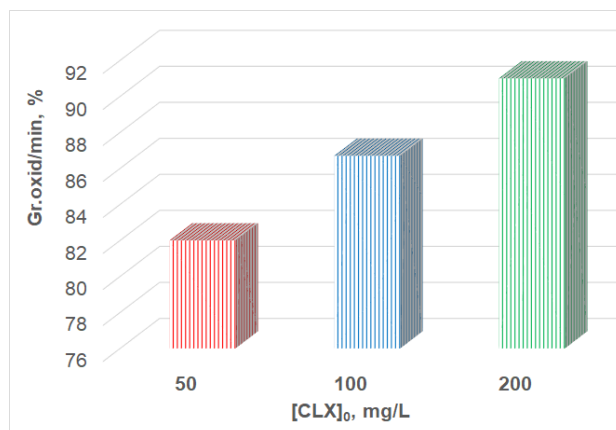


Figura 5. Gradul de oxidare/mineralizare a CLX obținut în condiții optimizate: pH=2,5, UV=254 nm, t=60 min.

BIBLIOGRAFIE

1. Cordeiro G.S., Ziem R., Schweizer Y.A., Costa B. Degradation of micro pollutant cephalexin by ultraviolet (UV) and assessment of residual antimicrobial activity of transformation products. In: *Water Sci Technol.*, 2021, pp. 374-383, <https://doi.org/10.2166/wst.2021.170>
2. Cuerda-Correa, Alexandre-Franco, Fernández-González. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An Overview. In: *Water*, 2019, 12(1), 102, pp. 1-57, <https://doi.org/10.3390/w12010102>
3. Sodhi K.K., Kumar M., Balan B. et al. Perspectives on the antibiotic contamination, resistance, metabolomics, and systemic remediation. In: *SN Appl. Sci.*, 2021, 269(3), pp. 1-15, <https://doi.org/10.1007/s42452-020-04003-3>
4. Pulicharla R., et al. Y. Removal processes of antibiotics in waters and wastewaters: Crucial link to physical-chemical properties and degradation. In: *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 2015, 19(4), pp. 1-15, [https://doi.org/10.1061/\(asce\)hz.2153-5515.0000285](https://doi.org/10.1061/(asce)hz.2153-5515.0000285)
5. Clarizia L., Russo D., Di Somma I., Marotta R., Andreatti R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. In: *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 209, pp. 358-371, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.011>
6. Wang J., Wang S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. In: *Journal of Environmental Management*, 2016, 182, pp. 620-640, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.049>
7. Almasi A. et al. Photocatalytic degradation of cephalexin by UV activated persulfate and Fenton in synthetic wastewater: optimization, kinetic study, reaction pathway and intermediate products. In: *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2020, 18(15), pp. 1359-1372, <https://doi.org/10.1007/s40201-020-00553-1>
8. Seid-Mohammadi A., Bahrami M., Omari S., et al. Removal of cephalexin from aqueous solutions using magnesium oxide/granular activated carbon hybrid photocatalytic process. In: *Avicenna Journal of Environmental Health Engineering*, 2019, 6, pp. 24-32, <https://doi.org/10.34172/ajehe.2019.04>
9. Ding Y., Jiang W., Liang B., et al. UV photolysis as an efficient pretreatment method for antibiotics decomposition and their antibacterial activity elimination. In: *J Hazard Mater*, 2020; 392:122321, pp. 1-10, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122321>
10. Lofrano G., Pedrazzani R., Libralato G., Carotenuto M. Advanced oxidation processes for antibiotics removal: A review. In: *Curr. Org. Chem.*, 2017, 21, pp. 1054-1067, <https://doi.org/10.2174/1385272821666170103162813>
11. Moreira F.C., Boaventura R.A.R., Brillas E., Vilar V.J.P. Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. In: *Appl. Catal.*, 2017, 202, pp. 217-261, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>
12. Antonin V. S., Aquino J. M., Silva B. F., Silva A. J., Rocha-Filho R. C. Comparative study on the degradation of cephalexin by four electrochemical advanced oxidation processes: Evolution of oxidation intermediates and antimicrobial activity. In: *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372, pp.1104-1112, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.185>
13. Bergendi L., Benes L., Duracková Z., Ferencik M. Chemistry, physiology and pathology of free radicals. In: *Life Sci.*, 1999, 65, pp. 1865-1874, [https://doi.org/10.1016/S0024-3205\(99\)00439-7](https://doi.org/10.1016/S0024-3205(99)00439-7)
14. Serna-Galvis E.A., Cáceres-Peña A.C., Torres-Palma R.A. Elimination of representative fluoroquinolones, penicillins, and cephalosporins by solar Photo-Fenton: degradation routes, primary transformations, degradation improvement by citric acid addition, and antimicrobial activity evolution. In: *Environ Sci Pollut Res Int.*, 2020, (33), pp. 41381-41393, <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10069-8>
15. Zhu Yanping, Zhu Runliang, Xi Yunfei, et al. Strategies for enhancing the heterogeneous fenton catalytic reactivity: A review. In: *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 255, pp. 1-16, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.041>
16. Ribeiro A.R., Schmidt T.C. Determination of acid dissociation constants (pKa) of cephalosporin antibiotics: Computational and experimental approaches. In: *Chemosphere*, 2017, 169, pp. 524-533, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.097>
17. Surpateanu M., Zaharia C. Determinarea substanțelor oxidabile din apă. În: *Chimia Mediului: teste de control în laborator și probleme (I)*, 2013-2014, pp. 45-46, <https://www.scribd.com/document/412350778/Chimia-Mediului-Applicatii-2013-2014>
18. Bansal P., Verma A., Mehta C., Singla J., Toor A.P. Assessment of integrated binary process by coupling photocatalysis and Photo-Fenton for the removal of cephalexin from aqueous solution. In: *Journal of Materials Science*, 2018, 53(10), pp. 7326-7343, <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2094-x>
19. Hirte K., Seiwert B., Schüürmann G., Reemtsma T. New hydrolysis products of the beta-lactam antibiotic amoxicillin, their pH-dependent formation and search in municipal wastewater. In: *Water Res.*, 2016, 88, pp. 880-888, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.028>
20. Ajoudanian N., Nezamzadeh-Ejehieh A. Enhanced photocatalytic activity of nickel oxide supported on clinoptilolite nanoparticles for the photodegradation of aqueous cephalexin. In: *Mater Sci Semicond Process*, 2015, 36, pp. 62-69, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.03.042>
21. Abdolmotalleb S.M., Mina B., Sana O., Fateme A. Removal of cephalexin from aqueous solutions using magnesium oxide/granular activated carbon hybrid photocatalytic process. In: *Avicenna Journal of Environmental Health Engineering*, 2019, 6, pp. 24-32, <https://doi.org/10.34172/ajehe.2019.04>

NOTĂ. Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului „Mecanisme fizico-chimice a proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu” din Programul de Stat cu cifrul 20.80009.5007.27.