

Justyna ZIEMIAŃSKA^{1,2}, Ewa ADAMEK², Wojciech BARAN², Andrzej MAKOWSKI²
i Andrzej SOBCZAK^{1,2}

WSTĘPNE REZULTATY DEGRADACJI SULFANILAMIDU W RZECZYWISTYCH ŚCIEKACH METODĄ FOTOKATALITYCZNĄ Z TiO₂ I FeCl₃

PRELIMINARY RESULTS OF SULFANILAMIDE DEGRADATION IN THE REAL WASTEWATER BY PHOTOCATALYSIS WITH TiO₂ AND FeCl₃

Abstrakt: Sulfonamidy należą do leków przeciwniebezpiecznych, obecnie głównie stosowanych w weterynarii. Ich śladowa obecność jest coraz częściej wykrywana w różnych elementach środowiska. Pojawiają się one zarówno w glebie, jak i w środowisku wodnym i mogą w nich długo pozostawać, powodując tym samym wiele negatywnych skutków. Celem badań było określenie kinetyki i optymalnych warunków procesu fotokatalitycznej degradacji modelowego sulfonamidu - sulfanilamidu w czasie naświetlania jego roztworów promieniowaniem UVA. Procesy fotokatalityczne prowadzono w obecności układu katalitycznego zawierającego fotokatalizator komercyjny TiO₂-P25 firmy Aeroxide oraz FeCl₃. Środowiskiem reakcji była woda destylowana oraz rzeczywiste ścieki komunalne aplikowane sulfanilamidem. Stwierdzono, że w zastosowanych warunkach sulfanilamid ulega fotokatalitycznej degradacji zgodnie z kinetyką I rzędu. Badana reakcja charakteryzowała się bardzo dużą wydajnością kwantową w roztworach wodnych (max 0,34) i w ściekach (max 0,037). W badanym procesie fotokatalitycznym potwierdzono udział jonów Fe(OH)²⁺ oraz efekt synergiczny obu składników układu katalitycznego. Wysokie stopnie degradacji sulfanilamidu uzyskane w badaniach wskazują na potencjalną możliwość rzeczywistego wykorzystania metody fotokatalitycznej do usuwania sulfonamidów ze ścieków.

Słowa kluczowe: sulfanilamid, fotokataliza, degradacja, ścieki

W ciągu ostatniej dekady problematyka występowania leków w środowisku wzbudza powszechne zainteresowanie wśród badaczy. Skutkuje to wielką ilością publikacji poświęconych tej tematyce, nierzadko zawierających rozbieżne informacje i wnioski [1]. Jednak zgodna jest opinia, że leki przeciwniebezpieczne (antybiotyki) nawet w śladowych ilościach mogą generować lekooporność u drobnoustrojów [2]. Takie geny oporności mogą następnie być przenoszone pomiędzy różnymi szczepami bakterii np. na drodze koniugacji. Według autorów Narodowego Programu Ochrony Antybiotyków, „drobnoustroje dotychczas względnie mało chorobotwórcze dzięki zdobytym mechanizmom oporności mogą stanowić poważny czynnik zagrażający zdrowiu i życiu człowieka, co m.in. skutkuje ponownym globalnym rozprzestrzenianiem się chorób uważanych powszechnie za pokonane” [3]. Jako technologie predysponowane do usuwania antybiotyków ze ścieków sugerowano procesy fermentacyjne oraz ozonowanie [4]. Jednak monitoring pracujących oczyszczalni ścieków wskazuje, że po oczyszczaniu biologicznym znaczna część antybiotyków nadal może pozostać w efluencie [4, 5].

Alternatywną metodą prowadzącą do degradacji substancji organicznych może być proces fotokatalityczny. Przy jego udziale można dokonać rozkładu niemal wszystkich substancji organicznych, niezależnie od ich toksyczności i odporności na biodegradację [6].

¹ Zakład Szkodliwości Chemicznej, Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 266 08 85, email: bw-xxl@wp.pl

² Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 364 15 63, email: bw-xxl@wp.pl

Większość badaczy jest zgodna, że istotą procesu fotokatalitycznego prowadzonego w środowisku wodnym jest inicjowane światłem słonecznym generowanie rodników, głównie hydroksylowych [6, 7]. Rodniki te ze względu na swoją wysoką reaktywność i potencjał utleniający mogą powodować transformację substancji organicznych na drodze ich hydroksylacji i utleniania [6]. W procesach fotokatalitycznych najczęściej wykorzystywanym katalizatorem jest TiO_2 . Szczególnie dużą aktywnością charakteryzuje się przemysłowy fotokatalizator TiO_2 -P25 firmy Aeroxide. Szereg nowszych prac badawczych zmierza do poprawienia właściwości tego katalizatora [6-8]. W tym celu wykorzystuje się również fotoaktywne sole Fe(III). Według niektórych autorów jednoczesne zastosowanie TiO_2 i soli Fe(III) może powodować wzrost sumarycznej fotoaktywności na skutek efektu synergicznego [6, 7].

Dotychczas opublikowano szereg prac opisujących wyniki badań nad zastosowaniem procesów fotokatalitycznych do rozkładu wybranych antybiotyków, w tym sulfonamidów [7, 9-13]. Jednak badania te prowadzono wyłącznie w układach modelowych w środowisku wody destylowanej. Celem prezentowanych badań było określenie kinetyki prowadzonego w optymalnych warunkach procesu fotokatalitycznej degradacji modelowego sulfonamidu - sulfanilamidu. Proces ten zamierzano badać w wodzie destylowanej i rzeczywistych ściekach komunalnych aplikowanych sulfanilamidem.

Materiały i metody

Ścieki (tzw. ścieki białe zawierające wodę opadową, mętność - 117 FTU, konduktywność (przewodnictwo właściwe) - $0,799 \text{ mS cm}^{-1}$, pH - 7,63) pobierano z nielegalnego kolektora odprowadzającego ścieki z dzielnicy Zagórze w Sosnowcu do rzeki Bobrek. Do ścieków dodawano 10 mg dm^{-3} stałego sulfanilamidu (cz.d.a.; POCH). Eksperymenty w wodzie destylowanej prowadzono przy wyjściowym stężeniu sulfanilamidu wynoszącym $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Próbki o objętości 100 cm^3 zawierające sulfanilamid naświetlano za pomocą lamp Philips TL-40 W/05 z maksimum promieniowania przy $\lambda = 366 \text{ nm}$ i o natężeniu $8,76 \cdot 10^{-9} \text{ E s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Naświetlanie próbek prowadzono przy swobodnym kontakcie z powietrzem atmosferycznym oraz przy ciągłym mieszaniu. Jako fotokatalizator stosowano stały TiO_2 (P25; Aeroxide) i/lub wodny roztwór FeCl_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$; cz.d.a.; POCH) w takiej ilości, by stężenie TiO_2 i FeCl_3 w naświetlanym roztworze było zgodne z założeniami eksperymentu. Po kontroli pH w razie konieczności dodawano do badanego roztworu stężonego roztworu NaOH lub HCl.

W próbkach przed i po naświetlaniu oznaczano stężenie sulfanilamidu, stosując metodę HPLC (detektor - Waters TAD-486; pompa - Knauer 64; kolumna - Supelcosil LC-18, ziarno $5 \mu\text{m}$, $250 \times 4,6 \text{ mm}$; faza ruchoma - bufor zawierający $20 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{HPO}_4$ o pH = 8,9 : acetonitryl - 92:8). Stałą szybkości reakcji (k) wyznaczano jako współczynnik kierunkowy funkcji liniowej $\ln C/C_0 = f(t)$, gdzie C_0 to wyjściowe, natomiast C zmierzone po czasie reakcji (t) stężenie sulfanilamidu.

Omówienie wyników i ich analiza

W trakcie wstępnych badań nad fotokatalityczną degradacją sulfanilamidu stwierdzono, że jego stężenie nie ulega zmniejszeniu po dodaniu TiO_2 , FeCl_3 bez dostępu

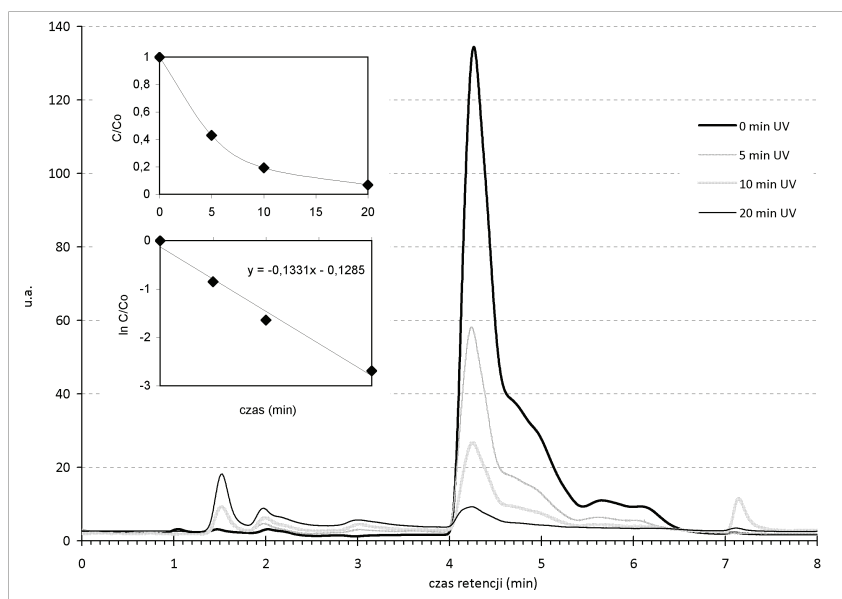
światła lub po naświetleniu roztworu bez obecności fotokatalizatora. Rozkład tego sulfonamidu w wodzie destylowanej obserwowano podczas naświetlania promieniowaniem UVA roztworu zawierającego $\text{TiO}_2\text{-P25}$ i/lub FeCl_3 . We wszystkich analizowanych przypadkach reakcję rozkładu sulfanilamidu opisano równaniem kinetycznym pierwszego rzędu. Uzyskane rezultaty zamieszczono w tabeli 1. Warunki eksperymentów ustalono na podstawie wcześniejszych, opisanych już w literaturze rezultatów badań z wykorzystaniem jako fotokatalizatora różnych soli żelaza oraz czystego anatazu [14].

Tabela 1
Rezultaty fotokatalitycznej degradacji sulfanilamidu ($0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$) w obecności wybranych fotokatalizatorów

Results of the photocatalytic degradation of sulfanilamide (0.1 mmol dm^{-3}) in the presence of the selected photocatalysts

Katalizator	Stężenia		pH	k [min^{-1}]
	TiO_2 [mg dm^{-3}]	FeCl_3 [mmol dm^{-3}]		
$\text{TiO}_2\text{-P25}$	500	0	naturalne	$0,068 \pm 0,004$
			≈ 3	$0,035 \pm 0,001$
FeCl_3	0	1,0	≈ 3	$0,087 \pm 0,020$
$\text{TiO}_2\text{-P25}/\text{FeCl}_3$	500	1,0	≈ 3	$0,133 \pm 0,005$
$\text{TiO}_2\text{-anataz}/\text{FeCl}_3^{*)}$	2500	1,0	≈ 3	$0,0535$

*) na podstawie danych literaturowych [14]



Rys. 1. Chromatogramy HPLC roztworów zawierających sulfanilamid i produkty jego fotokatalitycznej degradacji uzyskane po naświetlaniu próbek promieniowaniem UV w obecności $\text{TiO}_2\text{-P25}/\text{FeCl}_3$

Fig. 1. HPLC chromatograms of solutions containing sulfanilamide and products its photocatalytic degradation in the presence of $\text{TiO}_2\text{-P25}/\text{FeCl}_3$ after UV irradiation

Z danych zamieszczonych w tabeli 1 wynika, że mieszanina zawierająca $\text{TiO}_2\text{-P25/FeCl}_3$ jest najbardziej efektywnym układem katalitycznym wśród porównywanych. Maksymalna wydajność kwantowa reakcji fotokatalitycznej degradacji sulfanilamidu w tym przypadku wynosiła 0,34. Wysoką aktywność tego układu katalitycznego można tłumaczyć efektem synergicznym jego składników. Niemniej możliwe jest również, że duża szybkość reakcji jest także skutkiem udziału jonów żelaza w przenoszeniu ładunków lub w intensyfikowaniu sorpcji substratu na powierzchni TiO_2 [7].

Ilustrację przykładowych wyników uzyskanych w obecności $\text{TiO}_2\text{-P25/FeCl}_3$ przedstawiono na rysunku 1. Liniowy przebieg zamieszczonego na rysunku 1 wykresu funkcji $\ln C/C_0 = f(t)$ wskazuje, że badany proces można opisywać równaniem reakcji pierwszego rzędu.

W trakcie badań określono również, jaki wpływ na szybkość fotokatalitycznej degradacji sulfanilamidu w obecności $\text{TiO}_2\text{-P25/FeCl}_3$ mają podstawowe parametry procesu, a więc pH i skład układu katalitycznego. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 2. Wynika z nich, że szybkość fotokatalitycznej degradacji sulfanilamidu jest silnie zależna od pH. Jest ona duża jedynie w wąskim zakresie $\text{pH} \approx 3$. Tylko przy tej wartości pH żelazo(III) występuje w roztworze głównie w postaci fotoaktywnego jonu $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Ponieważ podwyższenie pH prowadzi do zahamowania badanej reakcji fotokatalitycznej, najprawdopodobniej to stężenie jonu $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ma kluczowy wpływ na szybkość omawianego procesu. Rezultaty zamieszczone w tabeli 2 wskazują również, że stosowanie dawek - $\text{TiO}_2\text{-P25} > 500 \text{ mg dm}^{-3}$ i $\text{FeCl}_3 > 1,00 \text{ mmol dm}^{-3}$ nie powoduje istotnego wzrostu szybkości reakcji. Wyniki te są zbieżne ze wcześniej opisanymi w przypadku zastosowania układu katalitycznego zawierającego $\text{TiO}_2\text{-anataz}$ [7].

Tabela 2
Wpływ pH i składu układu katalitycznego na efektywność fotokatalitycznej degradacji sulfanilamidu ($0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$) w obecności $\text{TiO}_2\text{-P25/FeCl}_3$

Table 2
Effect of pH and composition of the catalytic system on efficiency of the photocatalytic degradation of sulfanilamide ($0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$) in the presence of $\text{TiO}_2\text{-P25/FeCl}_3$

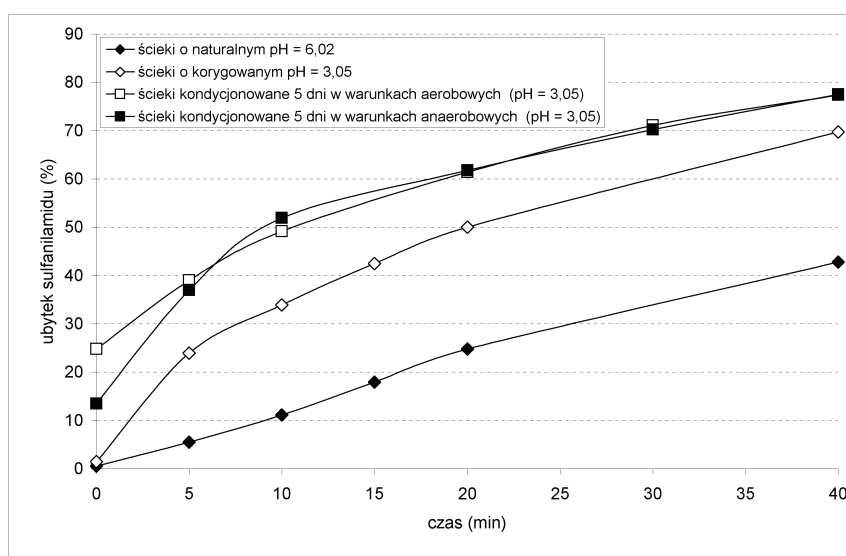
pH	Wartość $k^{*)}$ [min^{-1}]	Dawka $\text{TiO}_2\text{-P25}$ [mg dm^{-3}]	Wartość $k^{**)}$ [min^{-1}]	Dawka FeCl_3 [mmol dm^{-3}]	Wartość $k^{***)}$ [min^{-1}]
2,07	0,048±0,003	0	0,087±0,002	0	0,035±0,001
2,47	0,115±0,009	250	0,142±0,008	0,10	0,075±0,004
2,97	0,133±0,005	500	0,170±0,007	0,25	0,065±0,004
3,03	0,170±0,007	1000	0,145±0,004	0,50	0,088±0,003
3,42	0,031±0,001	1500	0,172±0,003	0,75	0,097±0,005
4,02	0,012±0,002	2000	0,166±0,005	1,00	0,133±0,005
6,06	0,008±0,002	2500	0,161±0,013	1,25	0,137±0,006
7,62	0,016±0,001	-	-	1,50	0,132±0,004
10,23	0,011±0,001	-	-	-	-

*) przy stałej dawce $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (500 mg dm^{-3}) i FeCl_3 ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$)

**) przy stałej dawce FeCl_3 ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$), $\text{pH} \approx 3$

***) przy stałej dawce $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (500 mg dm^{-3}), $\text{pH} \approx 3$

Aby ocenić rzeczywistą przydatność badanego procesu fotokatalitycznego do usuwania sulfonamidów ze ścieków, ścieki komunalne aplikowane sulfanilamidem (10 mg dm^{-3}) naświetlano w obecności mieszaniny $\text{TiO}_2\text{-P25/FeCl}_3$ ($500 \text{ mg dm}^{-3}/1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$). Badano próbki bez korekty odczynu (naturalne pH ścieków zawierających fotokatalizator wynosiło 6,02) oraz po korekcie pH za pomocą HCl do wartości optymalnej ($\text{pH} = 3,05$). Proces fotokatalityczny prowadzono również w ściekach kondycjonowanych po aplikacji przez 5 dni w temperaturze pokojowej (ok. 20°C) w warunkach tlenowych lub beztlenowych. Część zanieczyszczeń organicznych ulega w takich warunkach rozkładowi biologicznemu. Uzyskane rezultaty przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Dynamika fotokatalitycznej degradacji sulfanilamidu (10 mg dm^{-3}) aplikowanego do ścieków komunalnych

Fig. 2. Dynamics of the photocatalytic degradation of sulfanilamide (10 mg dm^{-3}) spiked to municipal wastewater

Stwierdzono, że pomimo uzyskania niższych wydajności kwantowych niż w przypadku reakcji prowadzonych w wodzie destylowanej (max 0,037) usuwanie sulfanilamidu ze ścieków może zachodzić z wysoką wydajnością. Jednak wymaga to stosowania dłuższych czasów naświetlania i korekty pH ścieków. Na zwiększenie wydajności ma również pozytywny wpływ wcześniejsze częściowe oczyszczanie ścieków, czyli obniżenie stężenia innych, konkurencyjnych względem sulfonamidu, substancji.

Wnioski

- Sulfanilamid ulega fotokatalitycznej degradacji zgodnie z kinetyką I rzędu.
- Mieszanina zawierająca $\text{TiO}_2\text{-P25/FeCl}_3$ jest najbardziej efektywnym układem katalitycznym tego procesu.

- Wysokie stopnie degradacji sulfanilamidu uzyskane w badaniach wskazują na potencjalną możliwość rzeczywistego wykorzystania metody fotokatalitycznej do usuwania sulfonamidów ze ścieków.

Literatura

- [1] Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt Literaturstudie Fachbericht 2, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen, Recklinghausen 2007.
- [2] Pallecchi L., Lucchetti C., Bartoloni A., Bartalesi F., Mantella A., Gamboa H., Carattoli A., Paradisi F. i Rossolini G.M.: *Antimicrob. Agents Chemother.*, 2007, **51**, 1179-1184.
- [3] Narodowy Program Ochrony Antybiotyków na lata 2006-2010. Ministerstwo Zdrowia, http://www.mz.gov.pl/wwwfiles/ma_struktura/docs/zal_ochr_antybiotyk_26032007.pdf
- [4] Ternes T.: POSEIDON detailed report related to the overall duration, 2005, <http://www.eu-poseidon.com>
- [5] Okuda T., Kobayashi Y., Nagao R., Yamashita N., Tanaka H., Tanaka S., Fujii S., Konishi C. i Houwa I.: *Water Sci. Technol.*, 2008, **57**, 65-71.
- [6] Carp O., Huisman C.L. i Reller A.: *Progr. Solid State Chem.*, 2004, **32**, 33-177.
- [7] Baran W., Adamek E., Sobczak A. i Makowski A.: *Appl. Catal. B-Environ.*, 2009, **90**, 516-525.
- [8] Janus M. i Morawski A.W.: *Appl. Catal. B-Environ.*, 2007, **75**, 118-123.
- [9] Baran W., Sochacka J. i Wardas W.: *Chemosphere* 2006, **65**, 1295-1299.
- [10] Abellan M.N., Bayarri B., Gimenez J. i Costa J.: *Appl. Catal. B-Environ.*, 2007, **74**, 233-241.
- [11] Calza P., Medana C., Pazzi M., Baiocchi C. i Pelizzetti E.: *Appl. Catal. B-Environ.*, 2004, **53**, 63-69.
- [12] Kaniou S., Pitarakis K., Barlagianni I. i Poullos I.: *Chemosphere*, 2005, **60**, 372-380.
- [13] Hu L., Flanders P.M., Miller P.L. i Strathmann T.J.: *Water Res.*, 2007, **41**, 2612-2626.
- [14] Baran W., Adamek E., Sobczak A. i Sochacka J.: *Catal. Comm.*, 2009, **10**, 811-814.

PRELIMINARY RESULTS OF SULFANILAMIDE DEGRADATION IN THE REAL WASTEWATER BY PHOTOCATALYSIS WITH TiO₂ AND FeCl₃

¹ Institute of Occupational Medicine and Environmental Health, Sosnowiec

² Department of General and Inorganic Chemistry, Medical University of Silesia

Abstract: Sulfonamides belong to the category of anti-infective drugs which are mainly used in veterinary medicine. They are increasingly detected at trace levels in the different parts of the environment (eg in soil, aquatic environment). Due to their resistance, sulfonamides can remain in them for long time causing many negative effects. The aim of this study was to determine the kinetics and optimal conditions for the process of photocatalytic degradation of the model sulfonamide (sulfanilamide), during irradiation of its solutions using UVA light. The photocatalytic processes carried out in the presence of a catalytic system containing commercial photocatalyst TiO₂-P25 (Aeroxide) and FeCl₃. The experiments conducted in distilled water and the real municipal sewage with added sulfanilamide. It was found that under the used conditions the sulfanilamide underwent the photocatalytic degradation in accordance with the pseudo-first order kinetics. The studied reaction was characterized by a very high quantum efficiency in aqueous solutions (max. 0.34) and wastewater (max. 0.037). Moreover, it was confirmed the participation of Fe(OH)²⁺ and synergistic effect of both components of catalytic system. High degrees of sulfanilamide degradation indicate the potential possibility to use photocatalytic method for the removal of sulfonamides from wastewater.

Keywords: sulfanilamide, photocatalysis, degradation, wastewater