

Wojciech BARAN^{1*}, Ewa ADAMEK¹, Mateusz CHOLEWIŃSKI¹, Laura KRUMPHOLZ²
Barbara KULEJ², Antoni ŁAZARCZYK² i Szymon LEDWON²

WPŁYW STRUKTURY LEKÓW SULFONAMIDOWYCH NA MECHANIZM INICJACJI ICH FOTOKATALITYCZNEJ DEGRADACJI

THE EFFECT OF SULFONAMIDES STRUCTURE ON THE MECHANISM OF INITIATION OF THEIR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION

Abstrakt: Sulfonamidy, pochodne sulfanilamidu, stanowią dużą grupę leków o właściwościach bakteriostatycznych. Część z nich jest powszechnie wykorzystywana w hodowli zwierząt w celach profilaktycznych i leczniczych. Następnie ich pozostałości trafiają do środowiska, gdzie stanowią uciążliwe i trwałe zanieczyszczenie. Leki te znacznie różnią się podatnością na fotokatalityczną degradację. Prowadzone badania pozwoliły na wyznaczenie związku pomiędzy strukturą sulfonamidów a drogą inicjacji ich rozkładu podczas naświetlania w obecności TiO₂. Pozwoliły również na prognozowanie zastosowania procesu fotokatalitycznego do usuwania farmaceutyków z odpadów pochodzących.

Słowa kluczowe: mechanizm, fotokataliza, sulfonamidy, rodniki, TiO₂

Wprowadzenie

Sulfonamidy, będące amidową pochodną kwasu sulfanilowego, wykazują właściwości bakteriostatyczne przy jednocześnie akceptowalnym poziomie toksyczności względem organizmów wyższych. Cecha ta została praktycznie wykorzystana w leczeniu infekcji bakteryjnych już od końca lat 30. XX wieku [1]. Opracowano wiele pochodnych sulfonamidów, najczęściej z heterocyklicznym podstawnikiem w grupie amidowej, o szerokim spektrum działania, głównie na bakterie Gram-ujemne i Gram-dodatnie, pierwotniaki, pasożyty, grzyby oraz organizmy roślinne [1]. Ich szerokie stosowanie spowodowało szybkie pojawienie się patogenów opornych i związane z tym obniżenie skuteczności terapeutycznej. Stało się to z jednym z powodów ich ograniczonego wykorzystania w medycynie. W większości państw świata wprowadzono również zakazy i ograniczenia wykorzystywania sulfonamidów, np. jako herbicydów. Jednak poszczególni przedstawiciele tej grupy leków są nadal powszechnie stosowani w weterynarii i profilaktycznie w hodowli zwierząt [1-4]. Ze względu na swoją odporność i rodzaj metabolizmu sulfonamidy użyte u zwierząt trafiają do środowiska, gdzie szybko odzyskują swoją aktywność biologiczną. Mogą pozostawać w nim przez dłuższy czas, rozprzestrzeniając się na znacznym obszarze [1, 3]. Thiele-Bruhn i Beck [5] stwierdzili, że sulfonamidy powodują zaburzenia w metabolizmie mikroorganizmów glebowych już przy stężeniu rzędu 0,14 µg/kg gleby. Dla porównania, gnojowica pochodząca od zwierząt

¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 364 15 62

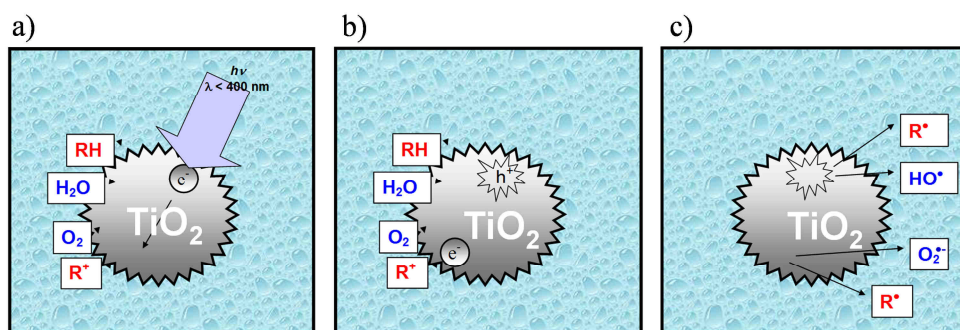
² Studenckie Koło Naukowe przy Zakładzie Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Nauk Farmaceutycznych, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 364 15 62

*Autor do korespondencji: wbaran@sum.edu.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 19, Polanica-Zdrój, 9-12.10.2019

hodowlańych zawiera nawet 1 000 000 razy większe stężenie tych substancji [3, 6, 7]. Oznacza to, że odpady pochodzące zawierające sulfoamidy stanowią poważne zagrożenie dla środowiska. Mogą m.i. sprzyjać zwiększonej podaży mikroorganizmów zawierających geny oporności na sulfoamidy. W dalszej kolejności geny takie mogą zostać przeniesione na mikroorganizmy patogene [3].

Jedną z metod rozwiązania lub ograniczenia tego problemu może być opracowanie prostej, akceptowalnej ekonomicznie i energetycznie technologii selektywnego usuwania sulfoamidów ze strumienia odpadów pochodzących. W naszej opinii technologia taka może być oparta o proces fotokatalizacyjny prowadzony w obecności immobilizowanego TiO_2 [8]. Łatwy w przygotowaniu i taki układ katalizacyjny może wykorzystywać promieniowanie słoneczne do inicjacji rozkładu substancji organicznych. Na powierzchni TiO_2 w skutek pochłonięcia kwantu promieniowania UV-A jest generowana wysokoenergetyczna para - dziura elektrobową (h^+) i wzbudzony elektron (e^*) (rys. 1a i 1b) [9]. Para ta inicjuje powstanie wolnych rodników, np. wysoce aktywnych i nietrwałych hydroksylowych lub bardziej trwałych, lecz mniej aktywnych peradtlenkowych (rys. 1c).



Rys. 1. Etapy generowania wolnych rodników w procesie fotokatalizacyjnym: a) fotoaktywacja, b) generowanie wzbudzonego elektronu (e^*) i dziury elektrobowej (h^+), c) generowanie wolnych rodników

Fig. 1. Stages of free radical generation during the photocatalytic process: a) photoactivation, b) generation of the excited electron (e^*) and electrohole (h^+), c) generation of free radicals

Rodniki te mogą z kolei inicjować rozkład innych substancji. Możliwe jest również, że substancje zaadsorbowane na powierzchni fotokatalizatora ulegną rozkładowi w skutek bezpośredniego przeniesienia ładunku bez pośrednictwa procesu wolnorodnikowego. Istotnym ograniczeniem dotychczas opracowywanych fotokatalizatorów jest ich niska efektywność kwantowa. W dostępnej literaturze opisano wiele metod zwiększenia ich aktywności oraz hipotez dotyczących mechanizmu [9-14]. Jednak na podstawie dotychczas przedstawionych koncepcji nie można wytłumaczyć zjawisk zachodzących podczas fotokatalizacyjnej degradacji jednego z sulfoamidów - sulfafurazolu (SFF). Szczególnie interesujące jest to, że pomimo trwałości chemicznej i aktywności biologicznej porównywalnej z innymi lekami z tej grupy, SFF ulega specyficznemu wybiórczej fotokatalizacyjnej degradacji z wydajnościami wielokrotnie przekraczającymi wydajność degradacji innych związków organicznych [11]. Wprowadzenie do praktyki weterynaryjnej

leków, których fotokatalityczna degradacja przebiegałaby z taką wydajnością w znacznym stopniu ułatwiłoby ich eliminację z odpadów pochodzących.

Celami niniejszej pracy były:

- analiza kinetyki fotokatalitycznej degradacji SFF w zawiesinie TiO_2 z dodatkiem FeCl_3 oraz identyfikacja tych cech jego budowy, które są odpowiedzialne za jego, opisaną wyżej, szczególną właściwość,
- weryfikacja i porównanie mechanizmów fotokatalitycznej degradacji innych leków należących do grupy sulfonamidów.

Materiały i metody

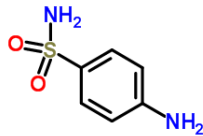
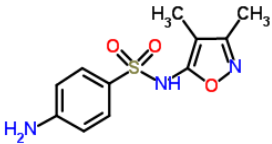
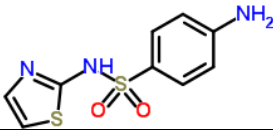
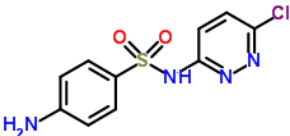
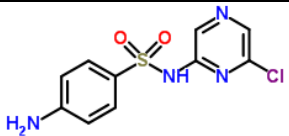
Informacje dotyczące wykorzystanych w badaniach sulfonamidów zamieszczono w tabeli 1.

Charakterystyka badanych sulfonamidów

Tabela 1

Characteristics of the investigated sulfonamides

Table 1

Nazwa, nr CAS, producent	Stopień czystości [%]	Skrót w tekście	Wzór półstrukturalny*	pK_{a1} [11, 15]	pK_{a2} [11, 15]
Sulfanilamid 63-74-1 Sigma-Aldrich	>98,0	SAD		2,46± 0,12	10,35± 0,21
Sulfafurazol 127-69-5 Sigma-Aldrich	≥99,0	SFF		1,69± 0,27	5,00± 0,00
Sulfatiazol 72-14-0 Sigma-Aldrich	≥99,0	STZ		2,22± 0,27	7,15± 0,12
Sulfachloro- pirydazyna 80-32-0 Sigma-Aldrich	99,7	SCP		1,88	5,70± 0,20
Sulfaklozyna 23307-72-4 Sigma-Aldrich	99,8	SCL		~2	5,5

*źródło: www.chemspider.com

W pierwszej części eksperymentu równe objętości (po 100 cm³) roztworów SFF w wodzie destylowanej o stężeniu od 0,01 do 0,5 mmol/dm³ umieszczono w szklanych krystalizatorach o poj. 500 cm³. Następnie dodawano do nich po 50 mg stałego TiO₂ (P25-Aeroxide[®]) i/lub po 1 cm³ świeżo przygotowanego roztworu FeCl₃ (cz.d.a., POCh) o stężeniu 0,1 mol/dm³. W razie potrzeby mieszaninę reakcyjną zakwaszono, dodając kilka kropli roztworu HCl (0,1 mol/dm³) do uzyskania wymaganego pH. Odczyn roztworów kontrolowano za pomocą multimetru HD22569.2 (Delta OHM). W drugiej części eksperymentów wykorzystywano roztwory wszystkich sulfonamidów (tab. 1) o stężeniach 0,1 mmol/dm³. Poza TiO₂ dodawano do nich również dodatkowe substancje pełniące rolę selektywnych inicjatorów lub inhibitorów (tab. 2).

Wszystkie wyżej opisane czynniki wykonywano przy świetle ochronnym (czerwonym). Po 30 min mieszania w ciemności przygotowane roztwory naświetlano za pomocą 4 lamp fluorescencyjnych Actinic BL W/10 (Philips). Natężenie promieniowania mierzone na powierzchni roztworów wynosiło ok. 5,2 W/m². Każdorazowo naświetlano równolegle po 6 roztworów. Jednocześnie roztwory nadal intensywnie mieszano za pomocą mieszadeł magnetycznych. Eksperyment prowadzono przy swobodnym dostępie powietrza w temperaturze ok. 25 °C. Z badanych roztworów przed naświetlaniem oraz po określonym czasie naświetlania pobierano niewielkie próbki, które odwirowywano (4000 rpm przez 10 min), i poddawano analizie metodą HPLC (szczegóły analizy opisano w pracy Adamek i inni [11]).

Proces fotokatalityczny prowadzono również w roztworach wentylowanych sprężonym powietrzem lub argonem. W tych przypadkach ich objętość wynosiła 150 cm³. Przed naświetlaniem próbki wentylowano przez okres minimum 15 min, a następnie kontrolowano w nich stężenie tlenu rozpuszczonego za pomocą multimetru HD22569.2 (Delta OHM) z sondą tlenu rozpuszczonego (D097099S).

Wyniki badań i ich dyskusja

Pierwszy etap eksperymentów dotyczył wyłącznie badań kinetyki fotodegradacji SFF w układzie TiO₂/FeCl₃ i wpływu na nią wybranych podstawowych parametrów procesu (stężenie substratu, stężenie TiO₂ oraz FeCl₃ oraz odczyn roztworu). Już na etapie badań wstępnych potwierdzono, że przebieg reakcji fotokatalitycznej degradacji SFF jest zgodny z kinetyką psedopierwszego rzędu, a głównym czynnikiem limitującym szybkość reakcji nie jest stężenie substratu, lecz może nim być natężenie promieniowania światła UV lub dostępna ilość miejsc aktywnych na układzie katalitycznym. Ponieważ wydajność kwantowa fotokatalizy z udziałem TiO₂ jest niska, bardziej prawdopodobne wydaje się limitowanie szybkości reakcji liczbą miejsc aktywnych na fotokatalizatorze [9, 16, 17]. Zauważono, że do pewnego momentu wzrost stężenia substratu powoduje zwiększenie szybkości reakcji (substrat zajmuje kolejne miejsca aktywne katalizatora aż do momentu wysycenia). Jest to zgodne z teorią Langmuira-Hinshelwooda o katalizie heterogenicznej, co potwierdza fakt, że dla niskich stężeń substratu krzywa zależności $1/r_0 = f(1/C_0)$ ma charakter prostoliniowy o wysokim współczynniku dopasowania ($R^2 = 0,9897$).

Wynika z tego, że równowaga adsorpcyjna na powierzchni fotokatalizatora ma istotne znaczenie w determinacji szybkości procesu degradacji. Podobne spostrzeżenia można zaobserwować w pracach innych autorów badających rozkład fotokatalityczny barwników

w zawiesinie TiO_2 [18]. Z drugiej jednak strony ilość adsorbowanego SFF nie uzasadnia obserwowanych zmian szybkości jego degradacji. Chen [19] w swojej pracy wykazał, że zwiększenie stężenia TiO_2 w roztworze wiąże się także ze zwiększonym nieefektywnym pochłanianiem fotonów, czego skutkiem jest zmniejszona ilość wytworzonych rodników hydroksylowych, a co za tym idzie, wolniej zachodzącej reakcji. Dlatego też powyżej pewnej granicznej wartości wzrost stężenia fotokatalizatora nie spowoduje przyspieszenia reakcji (występuje efekt przesłaniania).

W układzie $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$ adsorpcji na powierzchni TiO_2 ulegają także produkty hydrolizy FeCl_3 . Ilość zaadsorbowanych związków żelaza rośnie ze wzrostem stężenia TiO_2 w badanej suspensji, niemniej w każdym analizowanym przypadku nadmiarowe ilość związków żelaza pozostawały w roztworze. Układ TiO_2 -związki żelaza jest trwały. Wykazano, że dla szybkości reakcji fotodegradacji SFF w układzie $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$ istotne znaczenie ma ilość TiO_2 . Wynika z tego, że znaczenie takie ma również ilość zaadsorbowanych związków żelaza. Adsorpcja jonu Fe^{3+} i produktów jego hydrolizy na powierzchni katalizatora może mieć kluczowe znaczenie w intensyfikacji procesów fotokatalitycznych w układzie $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$ w porównaniu z procesem prowadzonym tylko przy udziale TiO_2 . Sugestie dotyczące takiego mechanizmu inicjacji rozpadu ksenobiotyków zawarto w pracach Nahara i innych [20] oraz Zhanga i innych [21].

Z drugiej strony, podczas badań wpływu na szybkość degradacji SFF stężenia wyjściowego FeCl_3 wykazano, że jego wzrost spowalnia reakcje fotokatalityczne. Uzyskano nieliniowy, niezgodny z teorią Langmuira-Hinshelwooda przebieg zależności $1/r_0 = f(1/C_0\text{FeCl}_3)$. Prawdopodobnie wzrastające stężenie jonów Fe^{3+} może wpływać na ładunek powierzchni fotokatalizatora, w związku z czym utrudnia adsorpcję kationowej formy substratu na jego cząstkach. Ponadto, zwiększenie stężenia FeCl_3 może intensyfikować nieefektywną absorpcję promieniowania w zakresie UV-A przez produkty hydrolizy Fe^{3+} (efekt przesłaniania).

Istotne zwiększenie szybkości fotokatalitycznej degradacji SFF w układzie $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$ obserwowano przy niemal punktowej wartości pH wynoszącej 3,0. Ponieważ wartość pK_{a1} dla SFF wynosi $1,69 \pm 0,27$, a $\text{pK}_{a2} = 5,0$, to przy $\text{pH} = 3,0$ występuje on w roztworze wodnym niemal wyłącznie w formie cząsteczkowej. Jednocześnie na skutek hydrolizy jonów Fe^{3+} w roztworze wodnym ich soli przy $\text{pH} = 3$ występują głównie jony $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Jony te są aktywne fotokatalitycznie [22]. Zahamowanie reakcji przy wyższym pH spowodowane jest najprawdopodobniej postępującą dalej hydrolizą fotoaktywnych jonów $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, np. do nieaktywnych jonów $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, i dalej do $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Powyższe stwierdzenie może sugerować, że większa szybkość reakcji w obecności $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$ jest spowodowana sumowaniem aktywności obu składników. Jednak wyniki doświadczeń wskazują, że obserwowana szybkość reakcji ($132\text{-}305 \mu\text{mol}/\text{dm}^3 \cdot \text{mi}$) w \square lokrót \square przekracza przewidywaną na podstawie takiego mechanizmu. Ostry przebieg zależności szybkości reakcji od pH może również sugerować, że przy $\text{pH} = 3$ następuje odwrócenie ładunku warstwy podwójnej cząstek katalizatora (punkt izoelektryczny). Zjawisko takie powinno skutkować agregacją cząstek katalizatora, której nie zaobserwowano.

W drugim etapie eksperymentów porównano szybkość fotokatalitycznej degradacji SFF i czterech innych sulfonamidów (tab. 1). Wszystkie one miały zbliżoną do SFF budowę i aktywnością biologiczną. Badano reakcje prowadzone w obecności FeCl_3 , TiO_2 i wybranych układów katalitycznych zawierających TiO_2 oraz substancje selektywne

wpływające na przebieg badanego procesu. Jony Fe^{3+} mogą brać udział w generowaniu rodników hydroksylowych, w transferze wzbudzonych ładunków, zmianie ładunku powierzchniowego suspensji TiO_2 oraz w koordynacji ligandów organicznych. Jony Γ^- są akceptorem dziur elektronowych oraz inhibitorem generowania HO^\bullet , z kolei propan-2-ol jest zamiataczem tych rodników. Obie te substancje w wyniku reakcji z wysoce energetycznymi cząstkami mogą tworzyć względnie trwałe rodniki o niższej energii. Jony Fe^{3+} , Al^{3+} , Sn^{4+} i Cr^{3+} silnie wpływają na ładunek powierzchniowy cząstek suspensji katalizatora, z kolei jony Cu^{2+} , Sn^{4+} i Fe^{3+} mają również właściwości elektrono-akceptorowe, a jony Γ^- i Cl^{3+} elektrono-donorowe. Usunięcie tlenu rozpuszczonego (za pomocą argonu) uniemożliwia generowanie rodników HO_2^\bullet . Podsumowanie uzyskanych rezultatów zestawiono w tabeli 2. Jako referencyjne przyjęto wartości szybkość fotodegradacji sulfonamidów w obecności TiO_2 w środowisku obojętnym.

Tabela 2

Początkowe szybkości degradacji sulfonamidów ($C_0 = 0,1 \text{ mmol/dm}^3$) prowadzonej w obecności wybranych układów katalitycznych

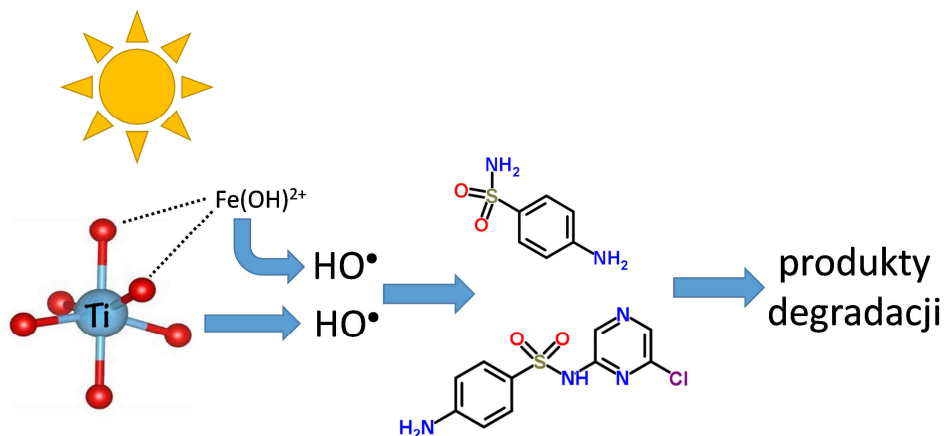
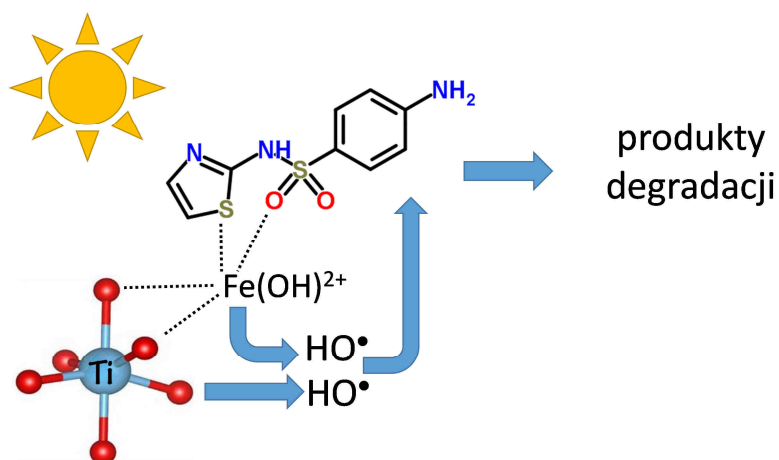
Table 2

Initial degradation rate of sulfonamides ($C_0 = 0.1 \text{ mmol/dm}^3$) in the presence of the selected catalytic systems

Układ katalityczny	SFF	SAD	STZ	SCP	SCL
	Początkowa szybkości degradacji [$\mu\text{mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{min})$]				
TiO_2^*	2,6±0,1**	4,5±0,3	4,1±0,1	2,6±0,1	4,6±0,1
TiO_2/HCl , pH = 3	4,8±0,2	2,6±0,2	3,2±0,1	2,8±0,2	9,7±0,1
FeCl_3 (1 mmol/dm ³), pH = 3	10,0±1,0	15,0±2,0	10,0±0,5	3,0±0,3	15,0±0,1
$\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$ (1 mmol/dm ³), pH = 3	148±27	25,0±1,2	27,2±0,2	62,8±8,0	13,7±0,9
TiO_2/NaI (1 mmol/dm ³), pH = 3	17,1±1,0	0,0±0,0	0,7±0,1	1,4±0,1	0,0±0,0
$\text{TiO}_2/\text{propan-2-ol}$ (10 mmol/dm ³), pH = 3	92,1±3,1	2,1±0,2	9,1±0,3	1,2±0,3	1,9±0,0
$\text{TiO}_2/\text{AlCl}_3$ (1 mmol/dm ³), pH = 3	7,7±0,1	2,5±0,1	3,2±0,2	1,8±0,1	2,8±0,3
$\text{TiO}_2/\text{CrCl}_3$ (1 mmol/dm ³), pH = 3	31,4±1,4	2,8±0,4	4,4±0,5	1,8±0,2	3,3±0,4
$\text{TiO}_2/\text{CuCl}_2$ (1 mmol/dm ³), pH = 3	3,4±0,2	1,6±0,1	3,4±0,2	8,1±0,4	3,3±0,3
$\text{TiO}_2/\text{SnCl}_4$ (1 mmol/dm ³), pH = 3	4,3±0,2	2,2±0,1	3,3±0,2	4,0±0,1	2,4±0,2
$\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$ (1 mmol/dm ³) Argon*** pH = 3	38,0±2,1	21,0±1,4	25,5±2,2	b.d.	b.d.

* we wszystkich przypadkach stężenie TiO_2 wynosiło 500 mg/dm³, ** kolor żółty - brak zmian; kolor zielony - wzrost aktywności; kolor czerwony - obniżenie aktywności (intensywność barwy jest proporcjonalna do wielkości zmiany) *** wyniki porównano do eksperymentu prowadzonego w obecności $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$, b.d. - brak danych

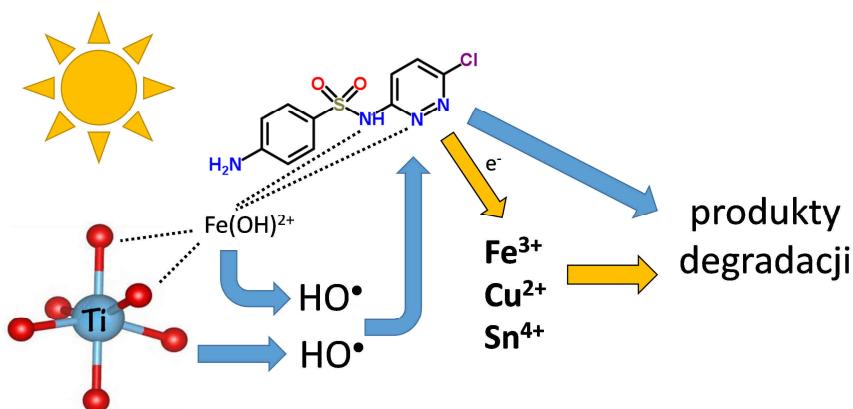
Stwierdzono, że reakcja fotokatalitycznej degradacji SAD i SCL zależy jedynie od obecności rodników HO^\bullet w układzie reakcyjnym. Degradacja tych sulfonamidów w układzie $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$ polega na addytywnym działaniu rodników HO^\bullet wytworzonych na powierzchni TiO_2 oraz tych, które powstają w roztworze wskutek pochłaniania promieniowania przez jony $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (rys. 2).

Rys. 2. Schemat fotokatalitycznej degradacji SAD i SCL w obecności TiO₂/FeCl₃Fig. 2. Scheme of photocatalytic degradation of SAD i SCL in the presence of TiO₂/FeCl₃Rys. 3. Schemat fotokatalitycznej degradacji STZ w obecności TiO₂/FeCl₃Fig. 3. Scheme of photocatalytic degradation of STZ in the presence of TiO₂/FeCl₃

Mechanizm fotodegradacji STZ (rys. 3) polega głównie na ataku rodnikami HO• i może być efektem jedynie prostego sumowania aktywności fotokatalitycznej składników roztworu. Związek ten prawdopodobnie tworzy połączenia kompleksowe z trójwartościowymi jonami metali, co zmniejsza jego dystans do źródła wolnych rodników i może mieć dodatni wpływ na wzrost szybkości reakcji. Nie jest jednak wykluczone, że w niewielkim stopniu mogą go inicjować inne wolne rodniki obecne w roztworze.

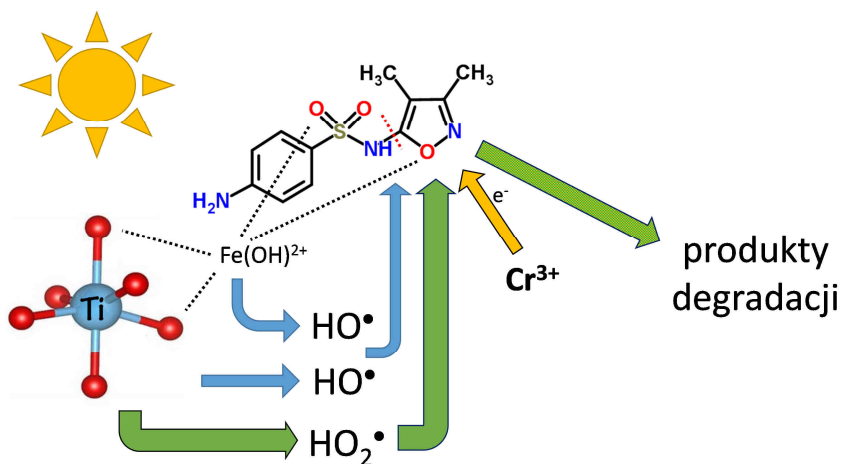
SCP tworzy trwałe połączenia kompleksowe z jonami Fe(OH)²⁺. Może mieć to istotne znaczenie dla szybkości degradacji tego sulfonamidu (rys. 4). W fotokatalitycznej degradacji tego związku biorą udział głównie rodniki HO•, jednak cząsteczki SCP są także

w pewnym stopniu wrażliwy na atak innych rodzajów. Związek ten jest wrażliwy na działanie substancji o charakterze utleniającym, co oznacza, że jego degradację może i teoretyzować również bezpośrednio transfer ładunku.



Rys. 4. Schemat fotokatalizacyjnej degradacji SCP w obecności $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$

Fig. 4. Scheme of photocatalytic degradation of SCP in the presence of $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$



Rys. 5. Schemat fotokatalizacyjnej degradacji SFF w obecności $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$

Fig. 5. Scheme of photocatalytic degradation of SFF in the presence of $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$

W fotokatalizacyjnej degradacji SFF w obecności $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$ w niemal równościeżnym stopniu udział biorą rodziki HO^\bullet i rodziki HO_2^\bullet (rys. 5). Mogą ją inicjować również inne mniej reaktywne, długożyciowe rodziki obecne w roztworze (np. I^\bullet lub $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^\bullet$). Ponadto SFF tworzy połączenia z jonami $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, co zmniejsza jego dystans do źródła wolnych rodząków i może mieć dodatni wpływ na wzrost szybkości reakcji. Wynika z tego również dodatkowy możliwy mechanizm reakcji fotokatalizacyjnej tego sulfoamidu

polegający na bezpośrednim przeniesieniu ładunku. Za tak szczególną wrażliwość tego SFF na proces fotokatalityczny z udziałem TiO_2 i FeCl_3 odpowiedzialna jest prawdopodobnie niska energia wiązania pomiędzy atomem azotu grupy sulfonamidowej a atomem węgla pierścienia heterocyklicznego [11].

Ścieki mają zazwyczaj charakter redukujący i z tego powodu skutecznie hamują procesy fotokatalitycznego utleniania, dlatego dotychczas nie zastosowano tego procesu na szerszą skalę do usuwania leków ze ścieków pochodowlanych. Opisany wyżej mechanizm sugeruje, że możliwe jest potencjalne, efektywne degradowanie SFF również w ściekach.

Wnioski

Fotokatalityczny rozkład SFF w obecności $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$ można opisać za pomocą kinetyki pseudopierwszego rzędu. Mechanizm tego procesu jest zgodny z teorią katalizy heterogenicznej Langmuira-Hinshelwooda. Inicjacja degradacji wszystkich badanych sulfonamidów może przebiegać z udziałem rodników HO^\bullet . SFF, STZ i SCP mogą tworzyć niestabilne kompleksy z jonami Fe^{3+} zaadsorbowanymi na powierzchni TiO_2 . W znacznym stopniu wpływa to na przyspieszenie ich degradacji. Szybkość fotodegradacji SFF w obecności $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$ jest znacznie większa niż pozostałych sulfonamidów. Jest to spowodowane tym, że degradacja tego leku może być inicjowana przez mało aktywne, długożyciowe rodniki i substancje o charakterze elektrono-donorowym. Mechanizm ten sugeruje, że możliwe jest efektywne degradowanie SFF również w ściekach.

Literatura

- [1] Sukul P, Spiteller M. *Rev Environ Contam Toxicol*. 2006;187:67-101. DOI: 10.1007/0-387-32885-8_2.
- [2] https://de.wikipedia.org/wiki/Sulfonamide#cite_ref-20.
- [3] Baran W, Adamek E, Makowski A, Sobczak A. *Ecol Chem Eng A*. 2012;19(10):1153-71. DOI: 10.2428/ecea.2012.19(10)110.
- [4] The Danish Integrated Antimicrobial Resistance Monitoring and Research Programme (DANMAP) 2017. https://www.danmap.org/-/media/arkiv/projekt-sites/danmap/danmap-reports/danmap_2017_rapport_230519_low.pdf?la=en.
- [5] Thiele-Bruhn S, Beck IC. *Chemosphere*. 2005;59:457-65. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.01.023.
- [6] De Liguoro M, Poltronieri C, Capolongo F, Montesissa C. *Chemosphere*. 2007;68:671-6. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.02.009.
- [7] Wang H, Chu Y, Fang C. *Bull Environ Contam Toxicol*. 2017;98:472-7. DOI: 10.1007/s00128-017-2052-3.
- [8] Adamek E, Baran W, Ziemiańska-Błaszczak J, Sobczak A. *Sol Energy*. 2019;188:1232-42. DOI: 10.1016/j.solener.2019.07.034
- [9] Kiwi J, Lopez A, Nadtochenko V. *Environ Sci Technol*. 2000;34:2162-8. DOI: 10.1021/es991406i.
- [10] Mestankova H, Krysa J, Jirkovsky J, Mailhot G, Bolte M. *Appl Catal B: Environ*. 2005;57:257-65. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.11.003.
- [11] Adamek E, Baran W, Sobczak A. *Appl Catal B: Environ*. 2015;172-173:136-44. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.02.025.
- [12] Sanchez-Rodriguez D, Medrano MGM, Remita H, Escobar-Barrios V. *J Environ Chem Eng*. 2018;6:1601-12. DOI: 10.1016/j.jece.2018.01.061.
- [13] Qiao X, Biswas S, Wu W, Zhu F, Tung C, Wang Y. *Tetrahedron*. 2018;74:2421-7. DOI: 10.1016/j.tet.2018.03.040.
- [14] Shi J, Chen G, Zeng G, Chen A, He K, Huang Z, et al. *Ceram Int*. 2018;44:7473-80. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.01.124.
- [15] Ismail L, Rifai A, Ferronato C, Fine L, Jaber F, Chovelon JM. *Appl Catal B: Environ*. 2016;185:88-99. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.12.008.
- [16] Tian J, Hu X, Yang H, Zhou Y, Cui H, Liu H. *Appl Surf Sci*. 2016;360(B):738-43. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.11.056.

- [17] Xiong P, Hu J. *Catal Today*. 2017;282:48-56. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.03.015.
- [18] Turkten N, Cinar Z. *Catal Today*. 2017;287:169-75. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.01.019.
- [19] Chen CY. *Water Air Soil Pollut*. 2009;202:335-42. DOI: 10.1007/s11270-009-9980-4.
- [20] Nahar S, Hasegawa K, Kagaya S, Kuroda S. *J Hazard Mater*. 2009;162:351-5. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.046.
- [21] Zhang J, Fu D, Gao H, Deng L. *App l Sur Sci*. 2011;258:1294-9. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.08.097.
- [22] Feng W, Nansheng D. *Chemosphere* 2000;41:1137-47. DOI: 10.1016/s0045-6535(00)00024-2.

THE EFFECT OF SULFONAMIDES STRUCTURE ON THE MECHANISM OF INITIATION OF THEIR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION

Medical University of Silesia in Katowice, Sosnowiec, Poland

Abstract: Sulfonamides, sulfanilamide derivatives, are a large group of drugs with bacteriostatic properties. Some of them are widely used in breeding for prophylactic and therapeutic purposes. Their residues get into the environment (soil, surface waters, and ground waters) where they are regarded as persistent organic pollutant. These drugs differ significantly in susceptibility to photocatalytic degradation. Sulfonamides differ significantly in susceptibility to the photocatalytic degradation. The study allowed to determine the relationship between the sulfonamides structure and the mechanism of initiation of their degradation during UV-A irradiation in the presence of TiO₂ as a photocatalyst. Additionally, the results allowed us to develop a project involving the application of the photocatalytic process to the removal of pharmaceuticals from post-culture waste.

Keywords: mechanism, photocatalysis, sulfonamides, radicals, TiO₂