

Justyna ZIEMIAŃSKA¹, Paulina PAPLA², Wojciech BARAN², Ewa ADAMEK²
Andrzej SOBCZAK^{1,2} i Ilona LIPSKA²

PROCES FOTOKATALITYCZNY WYBRANYCH SULFONAMIDÓW W OBECNOŚCI TiO₂, FeCl₃ I TiO₂/FeCl₃

PHOTOCATALYTIC PROCESS OF SELECTED SULFONAMIDES IN THE PRESENCE OF TiO₂, FeCl₃ AND TiO₂/FeCl₃

Abstrakt: Powszechne stosowanie chemioterapeutyków niesie ze sobą wiele negatywnych skutków. Są one używane w weterynarii, medycynie, hodowli ryb, a także przy uprawie roślin. Sulfonamidy są przykładem takich leków. Są bakteriostatycznymi chemioterapeutykami, które obecnie są głównie stosowane w weterynarii. Gromadząc się w różnorodnych organizmach, często są wobec nich toksyczne. Poszukuje się różnorodnych metod, które mają na celu przeciwdziałanie rosnącemu zanieczyszczeniu środowiska. Jedną ze skutecznych metod jest fotokataliza, która zachodzi przy udziale katalizatora i w obecności promieniowania elektromagnetycznego. Związek organiczny poddany działaniu procesowi fotokatalitycznemu ulega rozkładowi, a następnie całkowitej mineralizacji. Celem pracy było zbadanie skuteczności procesu fotokatalitycznego w obecności wybranych sulfonamidów przy zastosowaniu wybranych układów katalitycznych. Procesy fotokatalityczne badano przy użyciu katalizatora TiO₂ P25 Degussa Aeroxide®, FeCl₃ oraz mieszaniny TiO₂/FeCl₃. Fotokataliza zachodziła we wszystkich układach katalitycznych. Stwierdzono, że mieszanina TiO₂/FeCl₃ jest najbardziej efektywnym układem katalitycznym. Dynamika procesu fotokatalitycznego była charakterystyczna dla reakcji pierwszorzędowych.

Słowa kluczowe: fotokataliza, fotokatalizator, sulfonamidy

Wprowadzenie

Sulfonamidy są jednym z przykładów chemioterapeutyków, która stale zostają wprowadzane do środowiska. Dzięki swoim właściwościom fizykochemicznym, a głównie wysokiej polarności łatwo rozprzestrzeniają się w środowisku. Leki sulfonamidowe są obecne w ściekach, glebie, wodach gruntowych i powierzchniowych. Obecnie są głównie używane w weterynarii. Często także są dodawane do pasz dla bydła i trzody chlewnej. Zwierzęta z kolei poprzez swoje wydaliny mogą łatwo rozprzestrzeniać sulfonamidy w środowisku. Leki sulfonamidowe mogą dostawać się do środowiska poprzez stosowanie herbicydów. Źródłem sulfonamidów mogą być także ścieki pochodzące z fabryk i zakładów przemysłowych. Często leki sulfonamidowe dostają się do środowiska w postaci odpadów medycznych, generowanych przez szpitale i kliniki [1-3].

Przedostanie się sulfonamidów do środowiska może być powodem zaburzenia równowagi ekosystemu wodnego. Ilość sulfonamidów trafiających do środowiska jest uzależniona od użytej dawki leku, metody jego aplikacji, gatunku leczonego zwierzęcia i jego metabolizmu. Sulfonamidy mogą okazać się toksyczne także wobec roślin. Już niskie stężenie leków sulfonamidowych może być powodem ograniczenia wzrostu i rozwoju roślin [4]. Sulfonamidy cechują się długim czasem życia w środowisku [1].

Szerokie zastosowanie sulfonamidów może być przyczyną zmian w genomie komórek bakterii, co w dalszej kolejności prowadzi do wytworzenia się oporności tych

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

² Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec

mikroorganizmów na sulfonamidy [5-7]. Niekorzystny wpływ sulfonamidów na środowisko sprawia, że poszukiwane są metody ich skutecznego usuwania. W tym celu bada się zarówno procesy biotyczne, jak i abiotyczne [1].

W glebie sulfonamidy są inaktywowane w wyniku związania z molekułami organicznymi i mineralnymi. Ocena aktywności mikrobiologicznej gleby wskazuje, że większość sulfonamidów ulega naturalnej biodegradacji [1, 4, 8]. Z kolei opinie badaczy na temat biodegradacji sulfonamidów w ściekach są rozbieżne [9, 10]. Różnice te mogą wynikać z różnorodności mikroorganizmów, a także odmienności stosowanych metod oceny biodegradacji [1].

Jednym ze skutecznych metod usuwania sulfonamidów ze środowiska jest proces fotokatalityczny, który należy do metod zaawansowanego utleniania (AOP). Reakcja fotokatalityczna jest procesem, który zachodzi w obecności katalizatora i jest inicjowany promieniowaniem elektromagnetycznym - najczęściej z zakresu UV-VIS [11]. Fotokataliza może przebiegać w fazie gazowej, w cieczy organicznej, a także w roztworach wodnych. Wyróżnia się 6 głównych etapów tego procesu [11]:

- transport reagentów z fazy ciekłej lub gazowej do powierzchni katalizatora,
- adsorpcja na powierzchni przynajmniej jednego z reagentów,
- aktywacja katalizatora poprzez pochłonięcie kwantu promieniowania,
- reakcja powierzchniowa, w której wyniku powstaje produkt,
- desorpcja produktów z powierzchni katalizatora,
- transport produktów w fazie ciekłej lub gazowej.

Fotokataliza jest jedną z metod, dzięki którym można usuwać zanieczyszczenia ze środowiska wodnego. Jednak nie wszystkie związki mogą być usunięte. Przykładem związków, które nie są eliminowane ze środowiska, mogą być [12]:

- związki nieorganiczne: SO_3^{2-} , HSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, PO_3^{3-} ,
- metale ciężkie: Ag^+ , Hg^{2+} , Au^{3+} .

W zależności od substratu w procesach fotokatalizy wykorzystuje się różne katalizatory. Głównie stosuje się następujące katalizatory: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS . Ze względu na wydajność najczęściej wykorzystuje się tlenek tytanu(IV). Posiada on kilka odmian polimorficznych różniących się właściwościami [13]. Szybkość reakcji fotokatalitycznych jest zależna od powierzchni TiO_2 oraz od jego właściwości strukturalnych. Wpływ na proces fotokatalizy może mieć także rozmiar cząstek TiO_2 [14].

Reakcje, które są katalizowane przez TiO_2 , są nieselektywne. Katalizator nie rozróżnia toksycznych związków od tych mniej toksycznych. Obecnie dąży się do wytworzenia specyficznych fotokatalizatorów, które będą absorbować promieniowanie słoneczne lub światło widzialne [15].

Do zwiększenia aktywności TiO_2 stosuje się domieszki różnych metali, które powodują m.in. zmianę absorpcji promieniowania przez katalizator lub zmianę szybkości przenoszenia ładunku między fazami [15]. Przykładem może być zastosowanie jonów żelaza (Fe^{3+}), które powodują przesunięcie batochromowe, a także uczestniczą w reakcjach, takich jak [15]:

- redukcja azotu do amoniaku,
- rozkład wody przy braku N_2 ,
- fotoutlenianie toluenu w obecności O_2 ,

- utlenianie kwasów karboksylowych, 4-nitrofenoli, o-krezoli, barwników azowych.
- Celem pracy było zbadanie skuteczności procesu fotokatalizy do rozkładu wybranych sulfonamidów przy użyciu katalizatora TiO₂-P25 Degussa Aeroxide®, FeCl₃ oraz mieszaniny TiO₂/FeCl₃.

Materiały i metody

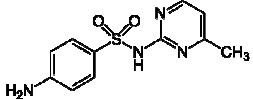
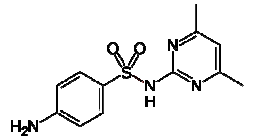
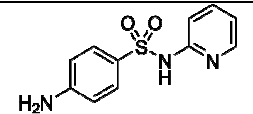
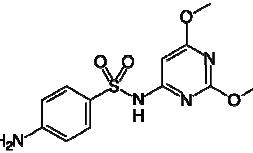
W pracy badano proces fotokatalitycznego rozkładu sulfamerazyny, sulfametazyny, sulfapirydyny oraz sulfadimetoksyny w obecności wybranych katalizatorów: TiO₂, FeCl₃, TiO₂/FeCl₃. Charakterystykę wybranych sulfonamidów przedstawiono w tabeli 1.

Charakterystyka badanych sulfonamidów

Tabela 1

Table 1

Characteristics of sulfonamides

Nazwa	Wzór	Producent	Czystość	Masa molowa [g/mol]	pKa ₁	pKa ₂
Sulfamerazyna		SIGMA	> 99%	264,30	2,1	6,9
Sulfametazyna (sulfadimidyna)		SIGMA	> 99%	278,33	2,3	7,4
Sulfapirydyna		SIGMA	> 99%	249,29	2,72	8,4
Sulfadimetoksyna		SIGMA	> 99%	310,33	2,9	6,1

Do czterech krystalizatorów o pojemności 500 cm³ pobierano po 100 cm³ roztworu zawierającego badany lek o stężeniu 0,1 mmol/dm³. Następnie do krystalizatorów był dodawany określony katalizator, który był stosowany w następujących układach:

- 50 mg stałego TiO₂ (pH naturalne),
- 50 mg stałego TiO₂ (pH ≈ 3, pH korygowano, dodając roztworu HCl),
- 50 mg stałego TiO₂, 1 cm³ FeCl₃ o stężeniu 0,1 mol/dm³ (pH ≈ 3),
- 1 cm³ FeCl₃ (pH ≈ 3).

Próbki były naświetlane za pomocą 4 lamp UVA, których natężenie mierzone na powierzchni próbek wynosiło 6,0 W/m² dla λ > 400 nm oraz 13,6 W/m² dla λ = 315-400 nm. Naświetlanie próbek odbywało się przy ich ciągłym mieszaniu za pomocą mieszadeł magnetycznych i przy swobodnym dostępie powietrza atmosferycznego.

Próbki były pobierane zarówno przed, jak i po określonym czasie naświetlania. Następnie były one odwirowywane przez 5 minut z szybkością 4000 obrotów/min. Po pobraniu próbki były przechowywane w ciemności.

Po odwirowaniu próbki były analizowane metodą HPLC. Szczegółowe zestawienie warunków rozdzielania chromatograficznego podano w tabeli 2.

Tabela 2

Szczegółowe warunki rozdzielania chromatograficznego

Table 2

Detailed conditions for chromatographic separation

Nazwa substancji	Faza ruchoma	Prędkość przepływu [cm ³ /min]	Długość fali detektora [nm]	Czas retencji [min]	Równanie krzywej wzorcowej
Sulfamerazyna	AcCN (5%), bufor K ₂ HPO ₄ (10 mmol/dm ³) pH = 8,2	1,2	254	6,52	$y = 33295x$
Sulfametazyna	AcCN (10%), bufor K ₂ HPO ₄ (10 mmol/dm ³) pH = 8,2	1,2	254	8,52	$y = 32163x$
Sulfapirydyna	AcCN (10%), bufor K ₂ HPO ₄ (10 mmol/dm ³) pH = 8,2	1,2	254	8,48	$y = 27948x$
Sulfadimetoksyna	AcCN (10%), bufor K ₂ HPO ₄ (10 mmol/dm ³) pH = 8,2	1,2	254	6,17	$y = 32793x$

Na podstawie danych literaturowych przyjęto, że badane procesy degradacji fotokatalitycznej spełniają równanie kinetyczne pseudopierwszego rzędu [12]. Stałe szybkości reakcji (k) dla procesu I rzędu zostały wyznaczone w postaci współczynnika kierunkowego (a) funkcji liniowej:

$$\ln(S/S_0) = f(t)$$

gdzie: t - czas naświetlania [min], S - pole powierzchni pod pikiem odpowiadającym stężeniu leku oznaczonego po czasie t , S_0 - pole powierzchni pod pikiem odpowiadającym stężeniu początkowemu.

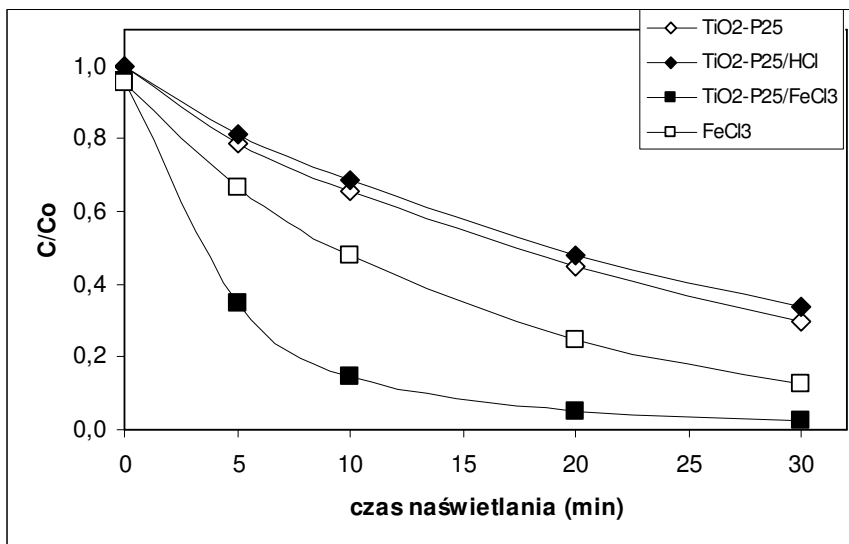
Stopień degradacji (x) był wyznaczany na podstawie równania:

$$x = (1 - C/C_0) \cdot 100\%$$

gdzie: C - stężenie leku oznaczonego po czasie t [mmol/dm³], C_0 - stężenie początkowe leku [mmol/dm³].

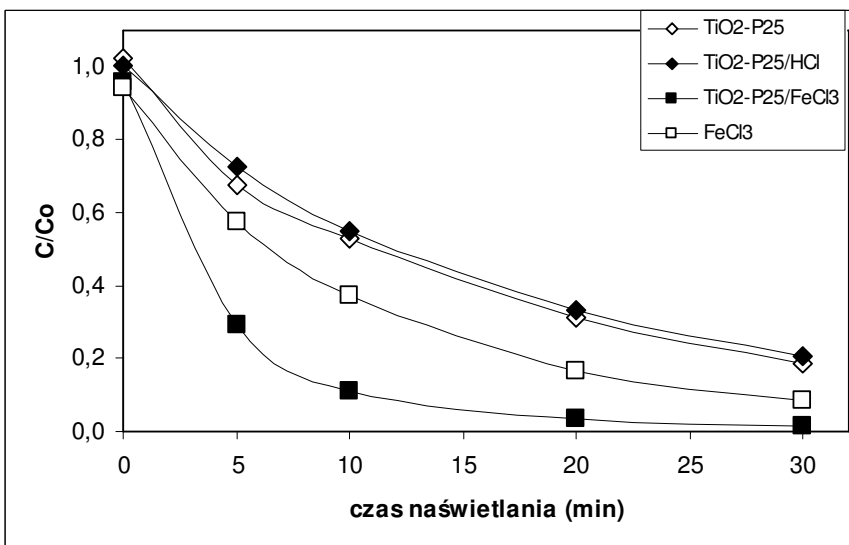
Wyniki i ich omówienie

Zaobserwowano, że sulfamerazyna ulega prawie całkowitej degradacji po 30 minutach naświetlania w obecności mieszaniny TiO₂ P25/FeCl₃. W przypadku zastosowania wyłącznie TiO₂ proces fotodegradacji zachodzi wolniej (doprowadzenie pH do wartości około 3 w próbce z TiO₂ P25 w minimalnym stopniu hamuje tę reakcję). Po 30 min degradacji uległo około 60% sulfamerazyny, podczas gdy w układzie z niekorygowanym pH degradacji uległo około 65% leku. Zmiany stężenia sulfamerazyny podczas fotokatalizy z udziałem wybranych układów katalitycznych przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Zmiany stężenia sulfamerazyny w czasie procesu fotokatalizy w obecności zastosowanych układów katalitycznych

Fig. 1. Changes in the concentration of sulfamerazine during the process of photocatalysis in the presence of the catalyst systems used



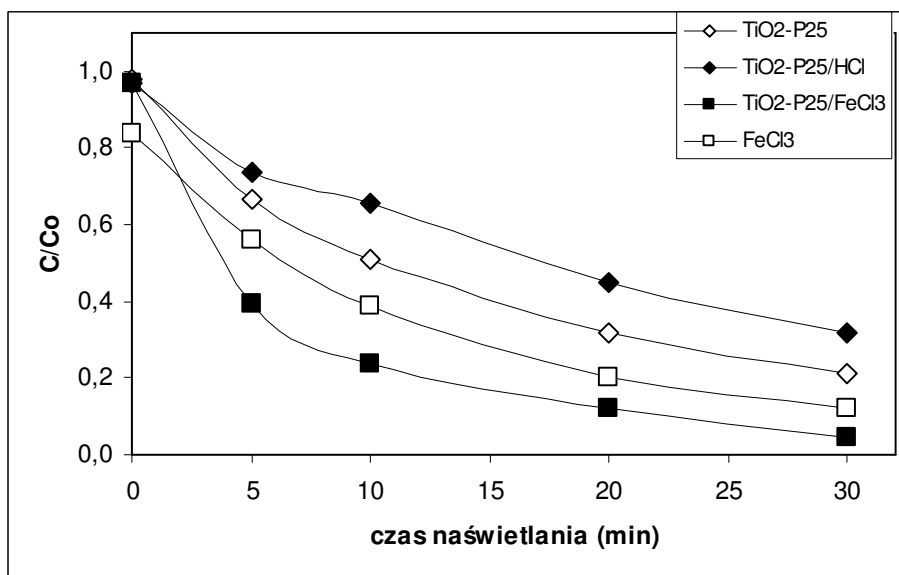
Rys. 2. Zmiany stężenia sulfametazyny w czasie procesu fotokatalizy w obecności zastosowanych układów katalitycznych

Fig. 2. Changes in the concentration of sulfamethazine during the process of photocatalysis in the presence of the catalyst systems used

W przypadku sulfametazyny zaobserwowano, że przed rozpoczęciem naświetlania stężenie leku w roztworze z FeCl_3 zmniejszyło się w niewielkim stopniu. Stężenie leku najszybciej ulegało zmniejszeniu w przypadku zastosowania jako katalizatora mieszaniny $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$. Po 20 minutach naświetlania z $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$ sulfametazyna uległa degradacji prawie w 100%. Stwierdzono także, że skorygowanie pH do wartości około 3 z TiO_2 P25 nie wpływa na fotokatalizę. W obu przypadkach po 30 min naświetlania rozkładowi uległo prawie 80% leku. Zmiany stężenia sulfametazyny przedstawiono na rysunku 2.

Przed rozpoczęciem naświetlania sulfapyridyny jej stężenie w roztworze zawierającym FeCl_3 uległo istotnemu zmniejszeniu. Podobnie jak w poprzednich przypadkach, stężenie leku najszybciej zmniejsza się przy zastosowaniu jako katalizatora mieszaniny TiO_2 P25/ FeCl_3 . Po 30 minutach naświetlania degradacji ulegało ok. 98% leku. Skorygowanie pH w próbce z TiO_2 P25 jest przyczyną zahamowania procesu fotokatalizy. W próbce z niekorygowanym pH degradacji uległo 70% leku, z kolei w próbce o $\text{pH} \approx 3$ wartość ta wynosiła 60%.

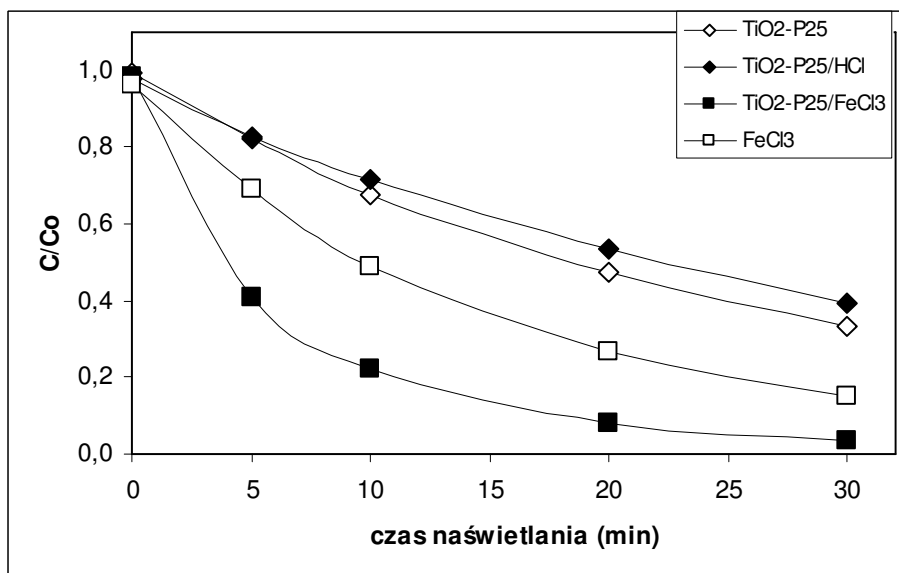
Zmianę stężenia sulfapyridyny pokazano na rysunku 3.



Rys. 3. Zmiany stężenia sulfapyridyny w czasie procesu fotokatalizy w obecności zastosowanych układów katalitycznych

Fig. 3. Changes in the concentration of sulfapyridine during the process of photocatalysis in the presence of the catalyst systems used

Kolejnym badanym lekiem była sulfadimetoksyna. Stwierdzono, że po 30 minutach naświetlania roztworu zawierającego mieszaninę TiO_2 P25/ FeCl_3 uległo degradacji prawie 95% leku. Skorygowanie pH w próbce z TiO_2 P25 jest powodem nieznacznego zahamowania procesu fotokatalizy. W próbce z niekorygowanym pH rozkładowi uległo 60% leku, podczas gdy w próbce o $\text{pH} \approx 3$ wartość ta wynosiła 55%.



Rys. 4. Zmiany stężenia sulfadimetoksyny w czasie procesu fotokatalizy w obecności zastosowanych układów katalitycznych

Fig. 4. Changes in the concentration of sulfadimethoxin during the process of photocatalysis in the presence of the catalyst systems used

Wnioski

- Wszystkie badane sulfonamidy ulegają reakcji fotokatalizy w obecności TiO_2 P25, TiO_2 P25/ FeCl_3 i FeCl_3 .
- Reakcje fotokatalizy wszystkich badanych leków przebiegają zgodnie z kinetyką pierwszego rzędu.
- Najefektywniej proces fotokatalizy przebiegał przy zastosowaniu jako katalizatora mieszaniny TiO_2 P25/ FeCl_3 .

Podziękowania

Praca została sfinansowana z umowy KNW-1-042/D/2/0.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/03/N/ST8/04084.

Literatura

- [1] Sukul P, Spiteller M. Toxicol Sci. 2006;187:67-101.
- [2] Baran W, Adamek E, Ziemiańska J, Sobczak A. J Hazard Mater. 2011;196:1-15. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.082.
- [3] Baran W, Adamek E, Makowski A, Sobczak A. Ecol Chem Eng A. 2012;19:1153-1171. DOI: 10.2428/ecea.2012.19(10)110.
- [4] Sarmah AK, Meyer MT, Boxall ABA. Chemosphere. 2006;65:725-759. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.03.026.

- [5] Brain RA, Johnson DJ, Richards SM, Hanson ML, Sanderson H, Lam MW. *Aquatic Toxicol.* 2004;70:23-40. DOI: 10.1016/j.aquatox.2004.06.011.
- [6] Aminov R, Mackie RI. *Microbiol Lett.* 2007;271:147-161. DOI: 10.1111/j.1574-6968.2007.00757.
- [7] Blahna MT, Zalewski CA, Reuer J, Kahlmeter G, Foxman B, Marrs CF. *J Antimicrob Chemother.* 2006;57:666-672. DOI: 10.1093/jac/dkl020.
- [8] García-Galán MJ, Díaz-Cruz MS, Barceló D. *Trends Anal Chem.* 2008;27:1008-1022.
- [9] Kay P, Blackwell PA, Boxall ABA. *Chemosphere.* 2005;60:497-507.
- [10] González O, Sans C, Esplugas S. *J Hazard Mater.* 2007;147:459-464.
- [11] Herrmann MJ. *Top Catal.* 2005;34:49-65.
- [12] Herrmann MJ, Duchamp C, Karkmaz M, Hoai BT, Lachheb H, Puzenat E. *J Hazard Mater.* 2007;146:624-629. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.095.
- [13] Herrmann MJ. *Catal Today.* 1999;53:115-129. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00107-8.
- [14] Nakata K, Fujishima A. *J Photochem Photobiol C.* 2012;13:169-189. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.
- [15] Carp O, Huisman CL, Reller A. *Prog Solid State Chem.* 2004;32:33-177. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.00.

PHOTOCATALYTIC PROCESS OF SELECTED SULFONAMIDES IN THE PRESENCE OF TiO₂, FeCl₃ AND TiO₂/FeCl₃

¹Institute of Occupational Medicine and Environmental Health, Sosnowiec

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

Abstract: The widespread use of chemotherapeutic carries with it many negative effects. They are used in veterinary, medicine, fish farming and the cultivation of plants. Sulfonamides are an example of such drugs. They are bacteriostatic chemotherapeutics, which are now mainly used in veterinary medicine. Cumulating at a variety of organisms, are often toxic to them. Aim is to find a variety of methods which prevent the increasing environmental pollution. One of the most effective methods is photocatalysis, which occurs with the participation of the catalyst in the presence of electromagnetic radiation. Organic compound subjected to photocatalysis is degraded, then undergoes the total mineralization. The aim of this study was to examine the effectiveness of the process of photocatalysis in the presence of selected sulfonamides using the selected catalytic systems. Photocatalytic processes have been studied using the catalyst TiO₂-P25 Degussa Aeroxide®, and a mixture of FeCl₃ and TiO₂/FeCl₃. Photocatalysis occurred in all the catalytic systems. It was found that the mixture TiO₂/FeCl₃ is the most efficient catalytic system. The dynamics of the process of photocatalytic reaction was typical for the first order reaction.

Keywords: photocatalysis, photocatalyst, sulphonamides