

УДК 537.528+541.15

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ИБУПРОФЕНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА В ВОЗДУХЕ

© 2023 г. А. А. Игнатьев^a, П. А. Иванова^a, А. Н. Иванов^a, А. А. Гущин^a,
Д. А. Шутов^a, В. В. Рыбкин^a, *

^a Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский просп., 7, Иваново, 153000 Россия

*E-mail: rybkin@isuct.ru

Поступила в редакцию 25.05.2023 г.

После доработки 12.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Исследована кинетика разложения ибупрофена в его водном растворе под действием на него разряда постоянного тока атмосферного давления в окружающем воздухе. Обработываемый раствор служил как катодом, так и анодом разрядной системы. Определены скорости разложения, эффективные константы скоростей разложения. На основе этих данных рассчитаны энергетические выходы и степени разложения при различных мощностях разряда (токах разряда). Разряды в жидком катоде и аноде мало отличаются по энергетическим выходам разложения. Но скорости и константы скоростей разложения в жидком катоде выше, чем в жидком аноде. Поэтому полное разложение ибупрофена в жидком катоде достигается за более короткие времена действия разряда. Приводится сравнение эффективностей разложения при действии на раствор тлеющего, диэлектрического барьерного и коронного импульсного разрядов.

Ключевые слова: разряд, ибупрофен, водный раствор, разложение, кинетика

DOI: 10.31857/S0023119323060050, **EDN:** QIRQRL

ВВЕДЕНИЕ

Нестероидные противовоспалительные лекарства (НПВЛ) являются наиболее потребляемыми препаратами во всем мире [1]. Сточные воды с НПВЛ образуются в результате их производства, утилизации неиспользованных лекарств, и медицинского применения людьми и животными [2]. В частности, 2-[3-(метилпропил)фенил]пропановая кислота, известная как ибупрофен (ИБ), считается одним из наиболее часто используемых НПВЛ. В некоторых странах, таких как Финляндия, Испания и Швеция, ИБ является самым популярным препаратом для обезболивания [3]. Его мировое производство в год превышает 15000 т [4]. ИБ является стойким загрязнителем, поскольку он не может быть полностью устранен при очистке сточных вод, так как ИБ ингибирует биологическую деградацию. Таким образом, имеется проблема удаления ИБ из сточных вод перед их сбросом.

Использование неравновесной плазмы газовых разрядов в контакте с раствором является одним из самых эффективных методов, позволяющих разрушить любые органические загрязнения [5, 6]. Целью данной работы являлось определение эффективности применения тлеющего раз-

ряда постоянного тока атмосферного давления в воздухе (степень разложения, энергетические затраты, кинетика процессов) для разложения ИБ в его водных растворах. Работ по использованию такого типа разрядов нам неизвестно. Но имеются исследования по разложению ИБ в других типах разрядов. Результаты этих работ и их сравнение с нашими данными будут рассмотрены далее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовалась установка, состоящая из двух одинаковых цилиндрических сообщающихся сосудов, разделенных целлофановой мембраной. Объем каждого сосуда составлял 100 мл. Над центром каждого сосуда располагались два титановых электрода на расстоянии 5 мм от поверхности раствора. То есть в системе горело два разряда. Для одного поверхность раствора служила жидким катодом, для другого — жидким анодом. Ток разряда варьировался от 20 до 80 мА. Более подробно схема установки описана в [7]. Для определения энергетической эффективности, при заданном токе разряда измерялись падение напряжения на промежутке электрод–поверхность

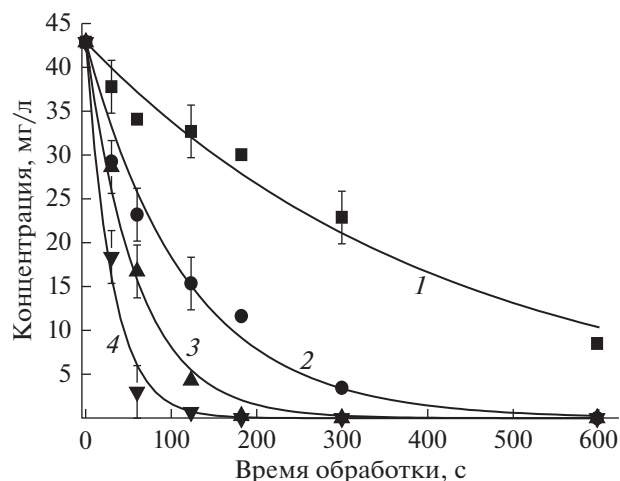


Рис. 1. Кинетика разложения ибупрофена при разных токах разряда. Начальная концентрация 42.8 мг/л. Жидкий анод. 1–4 – токи разряда 20, 40, 60 и 80 мА соответственно. Точки – эксперимент. Линии – расчет по уравнению (1).

раствора для жидкого катода и жидкого анода. И из этих данных рассчитывалась мощность (P), вложенная в разряд.

Объектом исследования служили водные растворы ибупрофена ((RS)-2-(4-(2-метилпропил)фенил), пропановая кислота, $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—Ph—CH}(\text{CH}_3)\text{—COOH}$), производства “Биосинтез”, Россия с концентрацией 42.8 мг/л (0.208 ммоль/л).

Концентрация ибупрофена (ИБ) определялась спектрофотометрически (спектрофотометр СФ-56, Россия) по поглощению водного раствора на длине волны 221 нм (максимум полосы поглощения) либо по поглощению раствора ИБ на длине волны 231 нм в дихлорметане, с помощью которого ИБ экстрагировали из водного раствора [8]. Результаты, полученные обоими методами, не отличались в пределах погрешности эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оказалось, что кинетика разложения ИБ хорошо описывается уравнением псевдо-первого кинетического порядка (1) (коэффициент детерминации $R^2 > 0.95$, рис. 1, 2) как для жидкого катода, так и анода

$$n = n_{\text{in}} \exp(-K_D t), \quad (1)$$

где K_D – эффективная константа скорости разложения.

Определенные по этим данным эффективные константы скоростей приведены в табл. 1. В таблице также приведены рассчитанные скорости разложения (W) и энергетические эффективности (ϕ – количество разложившихся молекул на

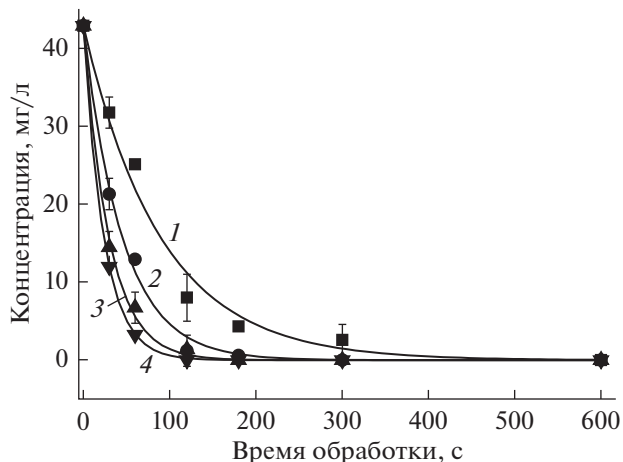


Рис. 2. Кинетика разложения ибупрофена при разных токах разряда. Начальная концентрация 42.8 мг/л. Жидкий катод. 1–4 – токи разряда 20, 40, 60 и 80 мА соответственно. Точки – эксперимент. Линии – расчет по уравнению (1).

100 эВ вложенной энергии). Поскольку величины W и ϕ меняются во времени, то скорость рассчитывалась для времени обработки $t \rightarrow 0$, а значение ϕ относится ко времени $t = (K_D)^{-1}$, как это было рекомендовано в работе [9]. Энергетическая эффективность рассчитывалась по соотношению

$$\phi = \frac{([n_0] - [n(K_D^{-1})])VeK_D N_{AV}}{PM \times 10}, \quad (2)$$

где $V = 0.1$ – объем ячейки, л; $[n]$ – концентрация, мг/л; $e = 1.6 \times 10^{-19}$ – заряд электрона, Кл; $N_{AV} = 6.02 \times 10^{23}$ – число Авогадро, моль $^{-1}$; P – мощность, вкладываемая в разряд, Вт; $M = 206$ – молярная масса ИБ, г/моль.

На рис. 3, 4 приведены степени разложения ИБ, рассчитанные как

$$\alpha(t) = \frac{n_0 - n(t)}{n_0}. \quad (3)$$

Измерения мощностей, вложенных в разряд, показали, что они практически линейно зависят от тока разряда. При изменении тока от 20 до 80 мА мощность для разряда с жидким анодом увеличивалась от 18 до 59 Вт, а для разряда с жидким катодом – от 32 до 142 Вт. Более высокие мощности для жидкого катода связаны с тем, что при примерно одинаковом падении напряжения на положительном столбе разряда величина катодного падения потенциала в разряде с жидким катодом существенно выше, чем для разряда с жидким анодом.

Рост тока разряда приводит к увеличению эффективных констант скоростей, начальных скоростей и степеней разложения. В конечном итоге достигается полное разложение ИБ. Для жидкого катода энергетические эффективности практиче-

Таблица 1. Константы скоростей (K_D), скорости разложения (W) и энергетические эффективности (ϕ , молекул на 100 эВ)

Концентрация 42.8 мг/л						
Ток, мА	Жидкий катод			Жидкий анод		
	$K_D, \text{с}^{-1}$	$W, \text{мг}/(\text{с л})$	ϕ	$K_D, \text{с}^{-1}$	$W, \text{мг}/(\text{с л})$	ϕ
20	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	0.47	4.4×10^{-2}	$(2.4 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	0.1	1.7×10^{-2}
40	$(2.2 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	0.94	3.9×10^{-2}	$(8.5 \pm 0.1) \times 10^{-3}$	0.36	3.6×10^{-2}
60	$(3.4 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	1.5	4.0×10^{-2}	$(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	0.73	4.9×10^{-2}
80	$(4.3 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	1.8	3.9×10^{-2}	$(3.3 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	1.4	7.1×10^{-2}

Энергетическая эффективность ϕ рассчитывалась для времени, равного K_D^{-1} . Скорость разложения W приведена для времени $t \rightarrow 0$.

ски не зависят от тока, то есть рост скорости разложения прямо пропорционален росту вложенной в разряд мощности, а последняя прямо пропорциональна току разряда. Действие разряда на катодную область обеспечивает более высокие константы скоростей и скорости и, как следствие, 100% разложение достигается за более короткие времена, чем для разряда с жидким анодом. Действительная кинетика разложения вряд ли подчиняется уравнению первого кинетического порядка. То есть эффективная константа скорости должна включать в себя концентрации активных частиц, реагирующих с ИБ. Следовательно, различия в константах скоростей в жидком аноде и катоде должны быть связаны с концентрациями активных частиц. Наиболее вероятным

претендентом, реакции которого приводят к окислительной деструкции ИБ, являются радикалы $\cdot\text{OH}$. Так, в работе [10] показано, что разрушение ИБ имеет место в водном растворе реактива Фентона (смесь H_2O_2 и соли Fe^{2+}). При этом продукты окислительной деструкции (гидроксо-соединения) такие же, как при действии на раствор ДБР в воздухе. Реактив Фентона является источником радикалов $\cdot\text{OH}$, образующихся по реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}^- + \text{Fe}^{3+}$. Добавки солей Fe^{2+} к плазменно-растворным системам ускоряют плазмоокислительную деструкцию всех органических соединений, исследованных к настоящему времени [11]. Детальный анализ механизмов процессов, протекающих в жидком аноде и катоде, был проведен в работах [12, 13]. Было

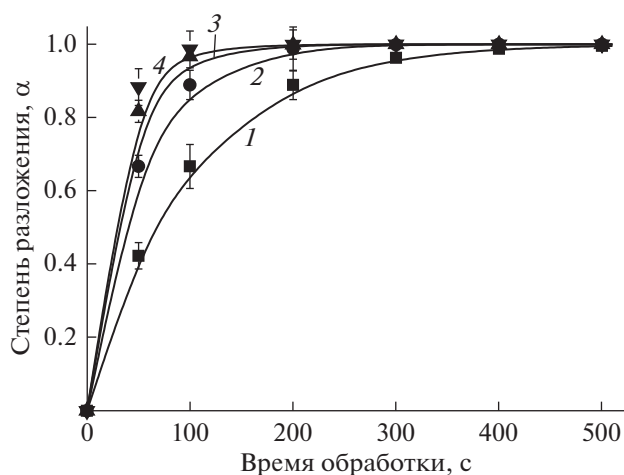


Рис. 3. Степень разложения ибупрофена в зависимости от времени обработки при разных токах разряда. Начальная концентрация 42.8 мг/л. Жидкий катод. 1–4 – токи разряда 20, 40, 60 и 80 мА соответственно.

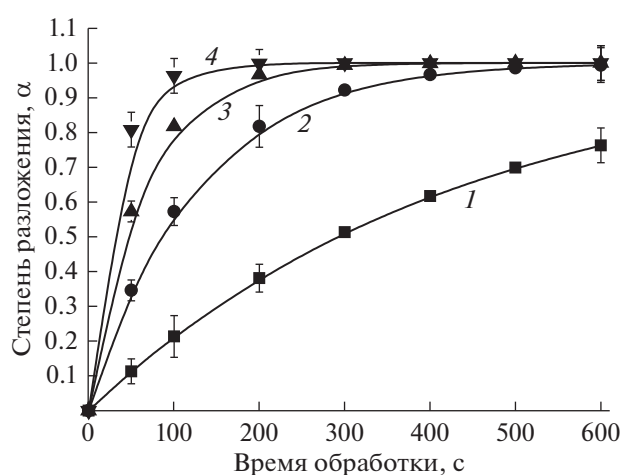


Рис. 4. Степень разложения ибупрофена в зависимости от времени обработки при разных токах разряда. Начальная концентрация 42.8 мг/л. Жидкий анод. 1–4 – токи разряда 20, 40, 60 и 80 мА соответственно.

показано, что качественный состав частиц в обеих системах одинаков. Несмотря на это, концентрации различных компонентов и скорости их образования-гибели различаются существенно. Так, концентрация пероксида водорода в жидком аноде много меньше, чем в жидком катоде, также как и концентрации $\bullet\text{OH}$ радикалов. Скоростей образования радикалов $\bullet\text{OH}$ вполне достаточно для того, чтобы обеспечить наблюдаемую скорость разложения ИБ. Так, для тока разряда 40 мА скорость образования $\bullet\text{OH}$ по реакции $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \bullet\text{OH} + \bullet\text{OH}$ (основная реакция образования $\bullet\text{OH}$) в жидком катоде составляет $\sim 3 \times 10^{-5}$ моль $\text{с}^{-1} \text{л}^{-1}$, тогда как скорость разложения ИБ (табл. 1) равна $\sim 4 \times 10^{-6}$ моль $\text{с}^{-1} \text{л}^{-1}$. Рост эффективных констант скоростей разложения с ростом тока разряда также не противоречит этой гипотезе. Концентрации молекул H_2O_2 и $\bullet\text{OH}$ в газовой фазе слабо зависят от тока разряда [14]. Но рост тока приводит к увеличению размеров области контакта разряда с раствором [15] и, как следствие, к росту потока частиц из разряда в раствор.

Сравнить полученные результаты с данными других работ не совсем корректно ввиду того, что использовались разные типов разрядов, разные начальные концентрации и конструкции реакторов. В работе [11] исследовали разложение ИБ в ДБР в воздухе с циркуляцией раствора (0.125 л/мин) при начальной концентрации 60 мг/л и мощности 65 Вт. За время обработки ~ 16 мин достигалась степень разложения ~ 0.9 , а энергетическая эффективность составляла $\sim 5.7 \times 10^{-2}$ молекул на 100 эВ. В работе [16] использовали ДБР в смеси $\text{Ar} : \text{O}_2 = (80 : 20)$ мощностью 200 Вт с циркуляцией раствора с начальной концентрацией 50 мг/л. За 10 мин воздействия разряда достигали почти 100% степени разложения, а энергетическая эффективность составила $\sim 6.0 \times 10^{-2}$ молекул на 100 эВ.

Кинетика разложения ИБ в водном растворе исследовалась в работе [17] при действии коронного импульсного разряда в воздухе. Раствор также циркулировал по системе с расходом $0.178 \text{ см}^3/\text{с}$ и стекал по стенкам реактора в пленочном режиме. Зависимости концентрации ИБ от времени обработки также демонстрировали 1-й кинетический порядок с константами, изменяющимися от $2.4 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ до $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при росте начальной концентрации от 0.049 (10 мг/л) до 0.29 ммоль/л (60 мг/л) и мощности разряда 3 Вт. Максимальная степень разложения составила ~ 0.85 (при времени обработки ~ 30 мин), а энергетический выход — 0.137 молекул на 100 эВ при начальной концентрации 20 мг/л (~ 0.1 ммоль/л). Надо иметь в виду, что приведенные константы характеризуют реактор в целом, а не зону разряда, поскольку часть времени раствор находится в бу-

ферном объеме и не подвергается действию разряда. То есть константы для зоны разряда должны быть выше. По нашим оценкам время пребывания в разряде (время контакта) составляет ~ 3 с, а время пребывания раствора в объеме 350 мл составляет ~ 170 с. Поэтому константа для зоны разряда должна быть примерно в $170/3 = 57$ раз больше, то есть $(\sim 0.13 - 0.06) \text{ с}^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Тлеющий разряд постоянного тока с жидким катодом или анодом является эффективным инструментом для разложения ИБ в его водных растворах. Его применение позволяет достичь 100% степени разложения. С точки зрения скоростей разложения и времени полного разложения использование жидкого катода является более предпочтительным, чем использование жидкого анода. При этом энергетические затраты являются близкими. По характеристикам разложения тлеющий разряд не уступает ДБР и коронному импульсному разряду. Но в техническом исполнении тлеющий разряд гораздо проще вышеуказанных разрядов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства высшего образования и науки РФ, проект No. FZZW-2023-0010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Takagi T., Ramachandran C., Bermejo M., Yamashita S., Yu L.X., Amidon G.L. // *Mol. Pharmaceutics*. 2006. V. 3. P. 631.
2. Bound J.P., Voulvoulis N. // *Chemosphere*. 2004. V. 56. P. 1143.
3. Ternes T.A., Joss A. *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances. The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management*. IWA Publishing. London, New York. 2006.
4. Myers R.L. *The 100 Most Important Chemical Compounds — A Reference Guide*. Greenwood. 2007. P. 352.
5. Ansari M., Moussavi G., Ehrampoosh M.H., Giannakis S. // *J. Water Process Eng*. 2023. V. 51 P. 103371.
6. Magureanu M., Bilea F., Bradu C., Hong D. // *J. Hazard. Mater*. 2021. V. 417. P. 125481.
7. Shutov D.A., Ivanov A.N., Rakovskaya A.V., Smirnova K.V., Manukyan A.S., Rybkin V.V. // *J. Phys. D: Appl. Phys*. 2020. V. 53. № 28. P. 445202.
8. Филиппова Н.И., Вайнштейн В.А., Сон А.В., Мухоморова С.А. // *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2017. № 1. С. 58.
9. Bobkova E.S., Rybkin V.V. // *Plasma Chem. Plasma Process*. 2015. V. 35. № 1. P. 133.

10. *Marković M., Jović M., Stanković D., Kovačević V., Roglić G., Gojgić-Cvijović G., Manojlović D.* // *Sci. Total Environ.* 2015. V. 505. P. 1148.
11. *Zeghioud H., Nguyen-Tri P., Khezami L., Amrane A., As-sadi A.A.* // *J. Water Proc. Eng.* 2020. V. 38. P. 101664.
12. *Shutov D.A., Smirnova K.V., Ivanov A.N., Rybkin V.V.* // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2023. V. 43. № 3. P. 577.
13. *Shutov D.A., Batova N.A., Smirnova K.V., Ivanov A.N., Rybkin V.V.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2022. V. 55. № 34. P. 345206.
14. *Bobkova E.S., Smirnov S.A., Zalipaeva Ya.V., Rybkin V.V.* // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2014. V. 34. № 4. P. 721.
15. *Шутов Д.А., Артюхов А.И., Иванов А.Н., Рыбкин В.В.* // *Физика плазмы.* 2019. Т. 45. № 11. С. 1007.
16. *Aziz K.H.H., Miessner H., Mueller S., Kalass D., Moeller D., Khorshid I., Rashid M.A.M.* // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 313. P. 1033.
17. *Zeng J., Yang B., Wang X., Li Z., Zhang X., Lei L.* // *Chem. Ing. J.* 2015. V. 265. P. 282.