

8. Golub N.B., Shinkarchuk M.B., Shynkarchuk A.V., Xinhua Zh. Y., Kozlovets O. A. Vulnerabilities in the Production of Biogas from the Fat-Containing Tannery Waste. *Innov Biosyst Bioeng*. 2019. Vol.3, no.4, P. 253-260. URL:<https://doi.org/10.20535/ibb201934185425>.
9. Agustini C.B., Da Fontoura J.T., Mella B., Gutierrez M. Evaluating co-substrates to supplement biogas production from tannery solid waste treatment– cattle hair, microalgae biomass, and silicone. *Biofuels. Bioprod. Biorefin.*, 2018, Vol.12, no.6, P.1095-1102. URL:<https://doi.org/10.1002/bbb.1929>.
10. Md. Abdul Moktadir, Jingzheng Ren, Jianzhao Zhou A systematic review on tannery sludge to energy route: Current practices, impacts, strategies, and future directions. *Science of the Total Environment*. 2023. no. 901, P.901166244. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166244>.
11. Muralidharan V., Palanivel S., Balaraman M., Turning problem into possibility: a comprehensive review on leather solid waste intra-valorization attempts for leather processing. *J. Clean. Prod.* 2022. no.367, P.133021. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133021>.
12. Kameswari SB.K., Kalyanaraman C., Porselvam S., Thanasekaran K. Enhancement of biogas generation by addition of lipase in the co-digestion of tannery solid wastes. *Clean Soil Air Water*. 2011. no.20, P.100040. <https://doi.org/10.1002/clen20100040>

ФОТОХІМІЧНА ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНА ДЕСТРУКЦІЯ ПАРАЦЕТАМОЛУ У ВОДІ РІЗНИМИ ОКИСНИКАМИ ПІД ДІЄЮ УФ-ВИДИМОГО СВІТЛА

Швадчина Ю.О., Вакуленко В.Ф.

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, м. Київ
yu.shvadchina@ukr.net

Вступ. Одночасно з розвитком фармацевтичної індустрії, зростанням об'ємів виробництва та розширенням асортименту фармацевтичних препаратів все частіше фіксується присутність залишків ліків та їх метаболітів в навколишньому середовищі, зокрема, у воді. Так широкий діапазон концентрацій (від десятків нг/дм³ до десятків мкг/дм³) одного з найпоширеніших анальгетиків і жарознижуючих засобів - парацетамолу, був виявлений у водах різного призначення. Максимальна концентрація парацетамолу (ПЦ) в поверхневих водах досягає ~ 100 мкг/дм³, що в десять разів перевищує прогнозований параметр концентрації без ефекту (predicted noneffect concentration parameter (PNEC)), який становить 9,2 мкг/дм³ [1]. Враховуючи токсичність ПЦ та його деяких більш токсичних, ніж він сам, метаболітів для людини та інших форм життя [2, 3], вкрай важливо знизити присутність цього препарату в різних водних екосистемах. Вдосконалені процеси окиснення (AOPs), зокрема, класичний процес фото-Фентона, здатний забезпечити глибоку деструкцію (мінералізацію) багатьох екотоксикантів. Сучасною стратегією щодо розширення можливостей недорогого, простого в експлуатації та ефективного процесу фото-Фентона є використання замість пероксиду водню інших окисників, зокрема, персульфату натрію, який, активуючись під дією джерел випромінювання, генерує потужні сульфат-радикали з перспективними для цього процесу властивостями: меншою залежністю від рН реакції та більш високими окисним потенціалом і коефіцієнтом екстинкції в УФ-А області, порівняно з пероксидом водню, що робить його застосування привабливою альтернативою.

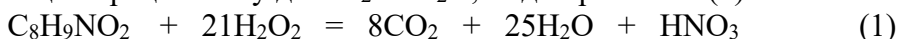
Мета роботи – порівняння кінетики та ступеня деструкції фотохімічного та гомогенного фотокаталітичного окиснення парацетамолу у дистильованій воді пероксидом водню та персульфатом натрію при опроміненні УФ-видимим світлом.

Методика експерименту. Об'єктом дослідження був комерційний препарат парацетамолу (ацетамінофен, 4-ацетиламінофенол, $C_8H_9NO_2$, М.м. = 151 г/моль, рКа = 9,5) (99 %, Китай). Характеристика робочого розчину парацетамолу (ПЦ) в дистильованій воді приведена в табл. 1.

Таблиця 1. Характеристика робочого розчину парацетамолу

C_0 ,		$ЗОВ_0$, мг/дм ³	A_{243} , см ⁻¹	рН
мМ	мг/дм ³			
0,2	30,2	$21,3 \pm 0,5$	$1,97 \pm 0,04$	$6,1 \pm 0,2$

Фотохімічне та фотокаталітичне окиснення розчинів ПЦ ($V = 70$ см³, товщина шару (l) – 1 см) двома окисниками (H_2O_2 , $Na_2S_2O_8$) проводили при температурі навколишнього середовища (19 ± 3 °С) на лабораторній установці при опроміненні згори ртутно-кварцовою лампою високого тиску СВД-120, що випромінює світло в ультрафіолетовій і видимій областях ($\lambda = 200\text{--}700$ нм), закріпленою на відстані 24 см від поверхні розчину, та перемішуванні магнітною мішалкою протягом 2 год. Вивчення кінетики і порівняння ефективності процесів фотохімічної (H_2O_2 /УФ, $S_2O_8^{2-}$ /УФ) і гомогенної фотокаталітичної (Fe^{3+} / H_2O_2 /УФ, Fe^{3+} / $S_2O_8^{2-}$ /УФ) деструкції парацетамолу проведено без регулювання рН розчинів при низькій $[Fe^{3+}] = 0,02$ мМ та близьких молярних концентраціях окисників (~4,0 мМ), орієнтуючись на стехіометричну концентрацію H_2O_2 , необхідну для повної мінералізації парацетамолу до CO_2 та H_2O , згідно рівняння (1).



В процесі досліджень контролювали зміну наступних параметрів (Р): оптичної густини максимуму поглинання розчину ПЦ в УФ-області (A_{243}), яка характеризує розклад його ароматичної структури; концентрацій загального органічного вуглецю (ЗОВ) (ступінь мінералізації), пероксиду водню і персульфату натрію. Спектри поглинання розчину ПЦ реєстрували за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV-2450. Концентрацію ЗОВ визначали аналізатором Shimadzu TOC-VCSN. Концентрації H_2O_2 і $S_2O_8^{2-}$ до та після фотохімічного/фотокаталітичного окиснення розчинів ПЦ визначали спектрофотометричним методом за реакцією з сульфатом титанілу ($\lambda = 410$ нм) і за дещо модифікованою методикою [4] ($\lambda = 400$ нм), відповідно.

Результати і їх обговорення. Встановлено, що саме опромінення УФ-видимим світлом ($\lambda = 200\text{--}700$ нм) розчину парацетамолу ($C_0 = 0,2$ мМ, рН₀ 5,9) протягом 2 год не зменшувало ні інтенсивність максимуму поглинання розчину (A_{243}), ні вміст ЗОВ.

H_2O_2 /УФ-обробка розчину ПЦ при концентрації H_2O_2 , близькій до стехіометричної (~20 моль/моль), забезпечувала лише високий ступінь первинної деструкції препарату (~97 % за A_{243} за 2 год), проте ступінь мінералізації був невисоким ~51 %, як і ступінь розкладу окисника (50 %) (рис. 1, а, криві 1–3). Ефективність первинної деструкції ПЦ, мінералізації та розкладу окисника (95, 50 та 48%, відповідно, за 2 год) в системі $S_2O_8^{2-}$ /УФ при аналогічній концентрації $Na_2S_2O_8$ була дуже подібною, з незначними відмінностями у кінетиці мінералізації та розкладу окисників (рис. 1, а, криві 4–6).

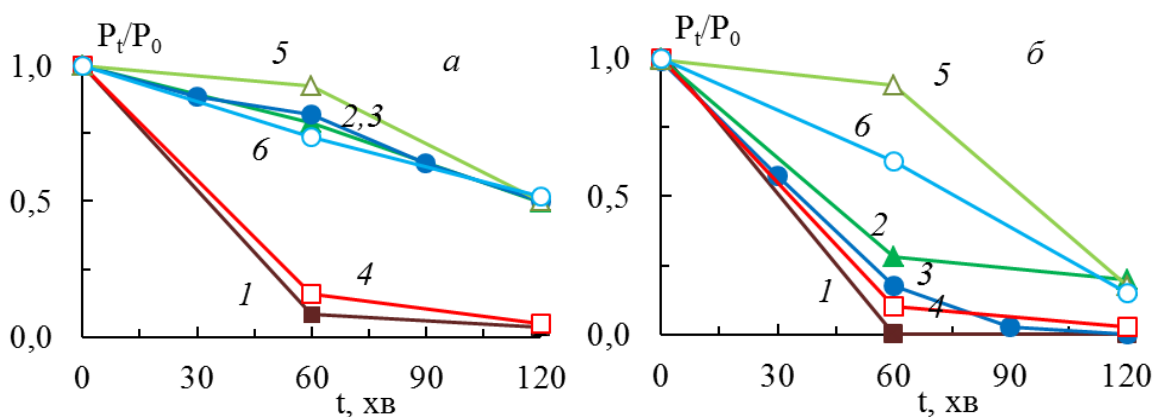


Рисунок 1. Порівняння кінетики деструкції ПЦ за зміною A_{243} (1, 4), концентрації ЗОВ (2, 5) та розкладу окисника (3, 6) в процесі фотохімічного (а) та гомогенного фотокаталітичного (б) окиснення його розчину H_2O_2 (1–3) та $S_2O_8^{2-}$ (4–6).

Зважаючи на значні залишкові концентрації обох окисників (~50% через 2 год), досягнення максимального ступеня фотохімічної мінералізації ПЦ за даних умов опромінення потребуватиме значно більшого часу окиснення.

При фотокаталітичному окисненні ПЦ різниця в кінетиці мінералізації та розкладу окисників була дуже суттєвою (рис. 1, б, криві 2 і 5 та 3 і 6). Протягом першої години $Fe^{3+}/H_2O_2/УФ$ -окиснення ПЦ окисник розклався на 80%, що зменшило концентрацію ЗОВ на 70% за цей період. Значно повільніший розклад $S_2O_8^{2-}$ (лише 40% за вказаний проміжок часу) в системі $Fe^{3+}/S_2O_8^{2-}/УФ$ викликав значне гальмування процесу мінералізації реакційної суміші ($\Delta ZOV \sim 10\%$ через 1 год). Проте, протягом другої години тенденції змінились на протилежні, внаслідок чого ступені мінералізації ПЦ за 2 год були, по суті, однаковими в обох процесах (81–83 %). В той же час кінетика та ступінь первинної деструкції ПЦ (за A_{243}) в обох системах ($Fe^{3+}/H_2O_2/УФ$ та $Fe^{3+}/S_2O_8^{2-}/УФ$) практично не залежала від природи окисника (рис. 1, б, криві 1 і 4).

Порівняння ефективності фотохімічного ($H_2O_2/УФ$, $S_2O_8^{2-}/УФ$) і гомогенного фотокаталітичного ($Fe^{3+}/H_2O_2/УФ$, $Fe^{3+}/S_2O_8^{2-}/УФ$) окиснення ПЦ у дистильованій воді показало, що високий ступінь його первинної деструкції (85–100%) досягався при всіх досліджених процесах незалежно від природи окисника та присутності іонів заліза, і суттєво вищу ефективність фотокаталітичних процесів порівняно з фотохімічними щодо ступеня його мінералізації (рис. 2).

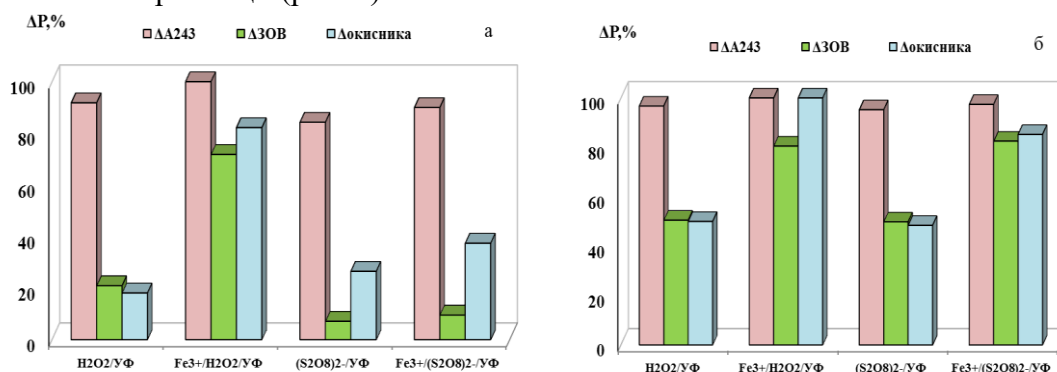


Рисунок 2. Порівняння ступенів фотохімічної ($H_2O_2/УФ$, $S_2O_8^{2-}/УФ$) та фотокаталітичної ($Fe^{3+}/H_2O_2/УФ$, $Fe^{3+}/S_2O_8^{2-}/УФ$) деструкції парацетамолу у воді за зміною різних параметрів (P) – його концентрації за A_{243} і ЗОВ та розкладу окисників при $[H_2O_2]_0 = [S_2O_8^{2-}]_0 \sim 4$ mM за $t = 1$ (а) і 2 год (б).

Максимальний ступінь фотокаталітичної мінералізації парацетамолу в обох системах ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$ та $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{УФ}$) становив 81–83 % за 2 год при питомих дозах окисників ~ 20 моль/моль і ступені їх використання відповідно 100 та 85 % (рис. 2, б). Водночас, порівняння ефективності досліджених АОРs при меншій тривалості окиснення 1 год, достатній для забезпечення лише високого ступеня первинної деструкції ПЦ, вказує на суттєві переваги традиційного процесу фото-Фентона ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$) (рис. 2, а).

Таким чином, при досліджених параметрах фотохімічне і гомогенне фотокаталітичне окиснення парацетамолу персульфатом натрію можна вважати альтернативною аналогічним процесам за участю пероксиду водню.

Висновки. Показано суттєві переваги фотокаталітичних процесів ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{УФ}$) порівняно з фотохімічними ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{УФ}$) для глибокої деструкції (мінералізації) фармацевтичного препарату парацетамолу у дистильованій воді.

Встановлено близьку ефективність фотокаталітичних систем ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{УФ}$), які забезпечують максимальний ступінь мінералізації парацетамолу у дистильованій воді (81–83 % за ЗОВ) при однакових молярних концентраціях окисників, низькій $[\text{Fe}^{3+}] = 0,02$ мМ і тривалості окиснення 2 год під дією УФ-видимого світла ($\lambda = 200\text{--}700$ нм).

Перелік посилань

1. Avramescu S.M., Fierascu I., Fierascu R.C., Brazdis R.I., Nica A.V., Butean C., Olaru E.A., Ulinici S., Verziu M.N., Dumitru A. Removal of Paracetamol from Aqueous Solutions by Photocatalytic Ozonation over $\text{TiO}_2\text{-Me}_x\text{O}_y$ Thin Films. *Nanomaterials*. 2022. V. 12. 613. <https://doi.org/10.3390/nano12040613>.
2. Al-Kaf A.G., Naji K.M., Abdullah Q.Y.M., Edrees W.H.A. Occurrence of Paracetamol in Aquatic Environments and Transformation by Microorganisms: A Review. *Chron. Pharm. Sci.* 2017. V. 1. P. 341–355.
3. Phong Vo H.N., Le G.K., Hong Nguyen T.M., Bui X.-T., Nguyen K.H., Rene E.R., Vo T.D.H., Thanh Cao N.-D., Mohan R. Acetaminophen micropollutant: Historical and current occurrences, toxicity, removal strategies and transformation pathways in different environments. *Chemosphere*. 2019. V. 236. 124391. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124391
4. Liang C., Huang C.-F., Mohanty N., Kurakalva R.M. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. *Chemosphere*. 2008. V. 73. P. 1540–1543. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.08.043

НИЗЬКОВАРТІСНІ РІЧКОВІ ПАСТКИ ТА КОШИКИ-ВЛОВЛЮВАЧІ З ПЕРЕРОБЛЕНИХ МАТЕРІАЛІВ: ДИЗАЙН, МОНТАЖ, ЕФЕКТ

Шварц Р.Р., аспірант,

Науковий керівник Глух О.С., доцент, к.х.н., доц.,

Ужгородський національний університет, м. Ужгород, Україна

ruslan.shvarts@uzhnu.edu.ua

Вступ

Потрапляння твердих відходів до водойм в Україні здебільшого пов'язане з ливневою інфраструктурою та виносом сміття з прибережних територій. Низьковартісні механічні рішення — річкові пастки, кошики для ливневих колекторів, бар'єри — дають швидкий і вимірюваний ефект без використання реагентів та складної хімії. Мета статті — узагальнити практики «low-cost/low-tech», показати придатні для громад конструкції з