

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Факультет автоматизації, промислової інженерії та екології
Кафедра екології та технології рослинних полімерів**

«На правах рукопису»
УДК 628.1

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри
_____ В.В. Галиш
«__» _____ 2025 р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
за освітньо–професійною програмою «Екологічна безпека»
зі спеціальності 101 Екологія
на тему: «Фотокаталітична деградація фармацевтичних сполук у водних
системах»**

Виконав:
студент II курсу, групи ЛЕ–41мп
Умнов Ігор Дмитрович _____

Науковий керівник:
доц., д.т.н., доц.,
Трус Інна Миколаївна _____

Консультант:
Розробка стартап–проекту
доц., к.е.н., доц., Юдіна Наталія Володимирівна _____

Рецензент: _____

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць інших
авторів без відповідних посилань.

Студент _____

Київ 2025

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Факультет автоматизації, промислової інженерії та екології
Кафедра екології та технології рослинних полімерів**

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)
Спеціальність – 101 «Екологія»
Освітньо–професійна програма «Екологічна безпека»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
В. В. Галиш
« ___ » _____ 2025 р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Умнову Ігорю Дмитровичу

1. Тема дисертації «Фотокаталітична деградація фармацевтичних сполук у водних системах», науковий керівник дисертації Трус Інна Миколаївна, доц., д.т.н., затверджені наказом по університету від «03» 11. 2025 р. № 4744–с.
2. Термін подання студентом дисертації «16» 12.2025 р.
3. Об'єкт дослідження: Процеси фотокаталітичного окиснення фармацевтичних забрудників (на прикладі модельних сполук: парацетамолу, диклофенаку,) у водному середовищі під дією ультрафіолетового випромінювання за присутності напівпровідникових каталізаторів ZnO та TiO₂. Предмет дослідження: ефективність фотокаталітичної деградації фармацевтичних сполук залежно від концентрації каталізатора, рН середовища, та фізико–хімічних властивостей напівпровідникових матеріалів ZnO і TiO₂.
4. Вихідні дані: Розчини з початковою концентрацією парацетамолу та диклофенаку 10 мг/дм³. Для ZnO досліджували наступні умови: рН 6 і 8 при концентраціях 0,25 та 0,50 г/дм³, для TiO₂ – для парацетамолу рН 5 при концентрації TiO₂ 0,25 г/дм³ і рН 7 при 0,50 г/дм³ і для диклофенаку рН 5 при дозі TiO₂ 0,50 г/дм³ та рН 7 при концентрації TiO₂ 1,00 г/дм³.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити:
 - 1) Проаналізувати сучасні літературні джерела щодо наявності фармацевтичних забрудників у водних системах, їхнього екоотоксикологічного впливу та методів очищення води, зокрема фотокаталітичних процесів із застосуванням напівпровідникових матеріалів (ZnO, TiO₂).
 - 2) Обрати методики та обґрунтувати вибір фотокаталітичних систем та експериментальних умов, включно з початковими концентраціями парацетамолу та диклофенаку, значеннями рН та дозуванням каталізатора, для ефективного вивчення деградації фармацевтичних сполук у водних розчинах.

3) Провести серію експериментів із фотокаталітичною деградацією модельних фармацевтичних забрудників за участю оксидів ZnO та TiO₂, дослідити вплив рН, концентрації каталізатора та складу води.

4) Визначити кінетичні параметри фотокаталітичних процесів для різних умов експерименту, розрахувати константи швидкості реакцій та періоди напіврозпаду, а також порівняти ефективність ZnO та TiO₂ щодо деградації парацетамолу та диклофенаку.

5) Розробити концепцію стартап–проєкту, спрямованого на впровадження фотокаталітичної технології очищення стічних вод від фармацевтичних мікрозабруднювачів.

6) Узагальнити експериментальні дані та порівняти їх із літературними результатами для формулювання рекомендацій щодо оптимізації умов фотокаталітичного очищення води від фармацевтичних забруднювачів.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: актуальність досліджень; висновки за результатами літературного огляду; вплив параметрів процесу на деградації розчинів, забруднених фармацевтичними сполуками; оцінка ефективності каталізаторів; визначення впливу умов на фотокаталітичну деградацію; результати розробки стартап–проєкту; висновки; апробація наукових результатів магістерської дисертації.

7. Орієнтовний перелік публікацій: результати апробовано на X Міжнародному молодіжному конгресі та Всеукраїнській науково-практичній конференції.

8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розроблення стартап–проєкту	Юдіна Н.В. доц.		

9. Дата видачі завдання «03» 11.2025 р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1.	Літературний огляд	03.11.2025 – 10.11.2025	
2.	Методи і методики дослідження	10.11.2025–17.11.2025	
3.	Опрацювання кінетичних моделей фотокаталітичних процесів	17.11.2025–24.11.2025	
4.	Експериментальна частина	24.11.2025–30.11.2025	
5.	Результати дослідження	30.11.2025–05.12.2025	
6.	Розроблення стартап–проєкту	05.12.2025–10.12.2025	
7.	Оформлення магістерської дисертації	10.12.2025–14.12.2025	
8.	Оформлення презентації	14.12.2025–16.12.2025	

Студент

(підпис)

Ігор УМНОВ

Науковий керівник

(підпис)

Інна ТРУС

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: стор. 150, рис. 10, табл. 37, першоджерел, 105 додаток 1.

Актуальність теми. Фармацевтичні сполуки є однією з найбільш стійких груп мікрополлютантів, що трапляються у поверхневих, ґрунтових та стічних водах. Джерелами їх надходження є фармацевтичні виробництва, господарсько–побутові стоки, медичні заклади, а також неповне видалення забрудників у традиційних очисних спорудах. Значна частина таких речовин, зокрема парацетамол, диклофенак, сульфаметоксазол та інші біологічно активні сполуки, проявляють високу стійкість до біодеградації та зберігають токсичність навіть у низьких концентраціях. Фармацевтичні мікрополлютанти здатні порушувати функціонування водних екосистем, накопичуватися в біоті, впливати на ендокринну систему живих організмів і становити потенційні ризики для здоров'я людей. Традиційні методи очищення води, такі як коагуляція, фільтрування та біологічна очистка, не забезпечують повного видалення фармацевтичних сполук, що визначає потребу у впровадженні більш ефективних технологій. Одним з перспективних напрямів вважається фотокаталітична деградація за участю напівпровідникових оксидів, зокрема ZnO та TiO₂, здатних забезпечувати глибоку мінералізацію органічних забрудників та мінімальний вплив на довкілля.

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є визначення, порівняння та оптимізація ефективності фотокаталітичної деградації фармацевтичних сполук у водних середовищах із застосуванням каталізаторів на основі оксидів ZnO і TiO₂, а також розробка науково обґрунтованих підходів до підвищення продуктивності фотокаталітичних систем та формування технологічних рішень для очищення промислових та господарсько–побутових стоків.

Наукові та практичні задачі, визначені відповідно до мети дослідження:

– провести аналіз сучасних наукових джерел щодо фармацевтичних забрудників у воді, механізмів їх стійкості та методів їх видалення, з особливим акцентом на фотокаталітичні технології;

– дослідити вплив концентрації каталізатора, рН середовища, інтенсивності УФ–випромінювання, на ефективність фотокаталітичного окиснення модельних фармацевтичних сполук;

– оцінити кінетичні параметри процесу фотокаталітичної деградації, визначити реакційні константи, порядок реакції,

– розробити методичні підходи до порівняльного оцінювання каталізаторів та оптимізації умов фотокаталітичного очищення;

Об’єкт дослідження. Процеси фотокаталітичної деградації фармацевтичних сполук у водних розчинах за участю оксидів ZnO та TiO₂.

Предмет дослідження. Ефективність фотокаталітичного окиснення фармацевтичних забрудників залежно від фізико–хімічних параметрів системи та характеристик оксидних каталізаторів.

Методи дослідження. Для експериментальних досліджень використовували модельні водні розчини фармацевтичних сполук різної концентрації. Визначення концентрацій реагентів та продуктів деградації здійснювали спектрофотометричним методом. Кінетику фотокаталітичних процесів оцінювали через визначення швидкості деградації, напівперіодів та констант швидкості реакції. Достовірність результатів підтверджували статистичними методами обробки експериментальних даних.

Наукова новизна одержаних результатів. У ході виконання експериментальної та теоретичної частин дослідження вперше:

– комплексно досліджено вплив рН, концентрації каталізатора на ефективність фотокаталітичної деградації парацетамолу, диклофенаку у водних розчинах в присутності ZnO і TiO₂;

– визначено кінетичні параметри фотокаталітичних процесів для різних каталізаторів

– виявлено оптимальні умови застосування оксидних каталізаторів, що забезпечують максимальну швидкість деградації та високий ступінь мінералізації фармацевтичних забрудників.

Практичне значення одержаних результатів. Результати роботи дозволяють сформувати ефективні підходи до очищення води від фармацевтичних мікрополітантів. Отримано параметри, що забезпечують максимальну ефективність окиснення парацетамолу і диклофенаку при мінімальних енерговитратах. Запропоновані рішення мають потенціал для використання у промислових очисних спорудах, та в локальних технологічних установках для очищення господарсько-побутових стічних вод. Розроблена концепція фотокаталітичної очистки дозволяє зменшити екологічне навантаження, знизити концентрацію токсичних речовин у природних водах та сприяє переходу до сталого водокористування.

Апробація результатів магістерської дисертації. За основними результатами магістерської дисертації опубліковано 2 тези у збірниках матеріалів наукових конференцій:

1. Умнов І.Д., Трус І.М. Утилізація фармацевтичних відходів в Україні // Сталій розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування. X Міжнародний молодіжний конгрес, 27-28 березня 2025, Україна, Львів: Збірник матеріалів – Київ: Яро́ченко Я. В., 2025. – 291 с.: С. 262.

2. Умнов І.Д., Твердохліб М.М., Трус І.М. Сучасні підходи попередньої обробки, утилізації та захоронення фармацевтичних відходів // Збірник доповідей XXXVII Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Обладнання хімічних виробництв і підприємств будівельних матеріалів», (01-10 грудня 2025 р.). – м.Київ. – 2025. – С.253-257.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ФОТОКАТАЛІТИЧНА ДЕГРАДАЦІЯ, TiO_2 , ZnO , ФАРМАЦЕВТИЧНІ ЗАБРУДНИКИ, УФ-ВИПРОМІНЮВАННЯ.

ABSTRACT

Master's thesis: 150 pages, 10 figures, 37 tables, 105 references, Appendix 1.

Relevance of the topic. Pharmaceutical compounds are among the most persistent groups of micropollutants occurring in surface, groundwater, and wastewater. Their sources include pharmaceutical manufacturing facilities, domestic wastewater, medical institutions, as well as incomplete removal of contaminants in conventional wastewater treatment plants. A significant proportion of these substances, including paracetamol, diclofenac, sulfamethoxazole, and other biologically active compounds, exhibit high resistance to biodegradation and retain toxicity even at low concentrations. Pharmaceutical micropollutants are capable of disrupting aquatic ecosystems, accumulating in biota, affecting the endocrine systems of living organisms, and posing potential risks to human health. Conventional water treatment methods, such as coagulation, filtration, and biological treatment, do not ensure complete removal of pharmaceutical compounds, which determines the need for the implementation of more effective technologies. One of the most promising approaches is photocatalytic degradation involving semiconductor oxides, in particular ZnO and TiO₂, which are capable of providing deep mineralization of organic pollutants with minimal environmental impact.

Aim and objectives of the research. The aim of this work is to determine, compare, and optimize the efficiency of photocatalytic degradation of pharmaceutical compounds in aqueous environments using catalysts based on ZnO and TiO₂ oxides, as well as to develop scientifically substantiated approaches to increasing the performance of photocatalytic systems and to form technological solutions for the treatment of industrial and domestic wastewater.

The scientific and practical objectives defined in accordance with the research aim are as follows:

- to analyze current scientific literature on pharmaceutical pollutants in water, the mechanisms of their persistence, and methods of their removal, with particular emphasis on photocatalytic technologies;

- to investigate the influence of catalyst concentration, pH of the medium, and UV irradiation intensity on the efficiency of photocatalytic oxidation of model pharmaceutical compounds;

- to evaluate the kinetic parameters of the photocatalytic degradation process, including reaction rate constants and reaction order;

- to develop methodological approaches for comparative evaluation of catalysts and optimization of photocatalytic treatment conditions.

Object of research. Photocatalytic degradation processes of pharmaceutical compounds in aqueous solutions involving ZnO and TiO₂ oxides.

Subject of research. The efficiency of photocatalytic oxidation of pharmaceutical pollutants depending on the physicochemical parameters of the system and the characteristics of oxide catalysts.

Research methods. Model aqueous solutions of pharmaceutical compounds at various concentrations were used for experimental studies. Determination of reactant concentrations and degradation products was carried out using spectrophotometric methods. The kinetics of photocatalytic processes were evaluated by determining degradation rates, half-lives, and reaction rate constants. The reliability of the obtained results was confirmed using statistical methods for processing experimental data.

Scientific novelty of the obtained results. In the course of the experimental and theoretical research, for the first time:

- the combined effect of pH and catalyst concentration on the efficiency of photocatalytic degradation of paracetamol and diclofenac in aqueous solutions in the presence of ZnO and TiO₂ was comprehensively investigated;

- kinetic parameters of photocatalytic processes for different catalysts were determined;

- optimal conditions for the application of oxide catalysts were identified, ensuring maximum degradation rates and a high degree of mineralization of pharmaceutical pollutants.

Practical significance of the obtained results. The results of this work make it possible to develop effective approaches for water purification from pharmaceutical

micropollutants. Parameters ensuring maximum oxidation efficiency of paracetamol and diclofenac at minimal energy consumption were determined. The proposed solutions have potential applications in industrial wastewater treatment plants and in local technological installations for the treatment of domestic wastewater. The developed concept of photocatalytic water treatment enables reduction of environmental load, decrease in concentrations of toxic substances in natural waters, and contributes to the transition toward sustainable water use.

KEYWORDS: PHOTOCATALYTIC DEGRADATION, TiO₂, ZnO, PHARMACEUTICAL POLLUTANTS, UV IRRADIATION.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	12
ВСТУП.....	13
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	15
1.1 Актуальність проблеми забруднення водних систем фармацевтичними сполуками.....	15
1.2 Джерела надходження фармацевтичних сполук.....	17
1.3 Основні групи фармацевтичних сполук у воді	24
1.4 Методи очищення води від фармацевтичних сполук	27
1.4.1 Фізичні методи	29
1.4.2 Хімічні методи.....	30
1.4.3 Комбіновані методи	32
1.5 Порівняння ефективності різних методів та обмеження традиційних методів.....	33
1.6 Фотокаталітична деградація як перспективний метод.....	40
1.6.1 Основи фотокаталітичних процесів	44
1.6.2 Фактори, що впливають на фотокаталітичну активність	46
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	54
2.1 Об'єкти дослідження	54
2.1.1 Водні середовища	55
2.1.2 Реагенти та матеріали	58
2.2 Методи дослідження	61
РОЗДІЛ 3 ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФОТОКАТАЛІТИЧНОЇ ОБРОБКИ ВОДИ	74
3.1 Фотокаталітична деградація парацетамолу та диклофенаку при різних умовах проведення процесів при застосуванні ZnO	75
3.2 Вплив умов проведення фотокаталітичної деградації парацетамолу та диклофенаку із застосуванням TiO ₂	80
3.3 Порівняння ефективності фотокаталітичної деградації парацетамолу та диклофенаку у присутності ZnO та TiO ₂ за різних значень рН і маси каталізатора.....	83

РОЗДІЛ 4. СТАРТАП–ПРОЄКТ	92
4.1. Опис ідеї стартап–проєкту	92
4.2. Технологічний аудит ідеї проєкту.....	95
4.3. Аналіз ринкових можливостей впровадження стартап–проєкту	101
4.4 Розроблення ринкової стратегії проєкту.....	123
4.5. Висновки до розділу 4	133
ВИСНОВКИ.....	135
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	137

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

pH – показник водневого потенціалу (міра кислотності середовища)

E° – стандартний електродний потенціал

hν – квант світла (фотон)

e⁻ – електрон у зоні провідності напівпровідника

h⁺ – дірка у валентній зоні напівпровідника

k – константа швидкості реакції

t_{1/2} – період напіврозпаду

C₀ – початкова концентрація забрудника

C – поточна концентрація забрудника

C/C₀ – відносна концентрація забрудника

ФС – фармацевтичні сполуку

ПЦ – парацетамол

ДФ – диклофенак

ВСТУП

У сучасних умовах інтенсивного розвитку фармацевтичної промисловості, медицини та зростання обсягів споживання лікарських засобів проблема забруднення водних об'єктів фармацевтичними сполуками набуває особливої актуальності. Фармацевтичні мікрополлютанти дедалі частіше виявляються у поверхневих, підземних та стічних водах у концентраціях від нанограм до мікрограм на літр, що обумовлює їх системний вплив на водні екосистеми та потенційну небезпеку для здоров'я людини. Основними джерелами надходження таких сполук у водне середовище є фармацевтичні підприємства, медичні заклади, господарсько-побутові стоки, а також неповна ефективність традиційних очисних споруд.

Особливу екологічну загрозу становить висока хімічна та біологічна стійкість багатьох фармацевтичних речовин, зокрема парацетамолу, диклофенаку, сульфаметоксазолу та інших біологічно активних сполук. Ці речовини характеризуються низькою здатністю до біологічного розкладання, зберігають фармакологічну активність у водному середовищі та можуть накопичуватися в біоті. Відомо, що навіть за низьких концентрацій фармацевтичні мікрополлютанти здатні порушувати функціонування водних екосистем, впливати на ендокринну систему живих організмів і сприяти формуванню антибіотикорезистентності, що підсилює їхню соціальну та екологічну значущість.

Традиційні методи очищення води, такі як механічна, біологічна очистка, коагуляція та фільтрування, як правило, не забезпечують повного видалення фармацевтичних сполук зі стічних вод. У багатьох випадках ці технології лише частково знижують концентрацію забрудників або переводять їх у вторинні відходи, не вирішуючи проблему їх повної деструкції. У зв'язку з цим зростає інтерес до впровадження ефективних методів, зокрема фотокаталітичних процесів, які здатні забезпечувати глибоку деградацію органічних забрудників до екологічно безпечних продуктів.

Одним із перспективних напрямів у цій сфері є фотокаталітична деградація фармацевтичних сполук із використанням напівпровідникових оксидів, таких як діоксид титану (TiO_2) та оксид цинку (ZnO). Ці матеріали характеризуються високою фотокаталітичною активністю, хімічною стабільністю та здатністю до генерації активних радикальних частинок під дією ультрафіолетового та видимого випромінювання. Фотокаталітичні процеси на основі TiO_2 і ZnO дозволяють ініціювати ланцюгові окиснювальні реакції, що забезпечують мінералізацію фармацевтичних забрудників без утворення вторинних токсичних продуктів.

Незважаючи на значну кількість наукових досліджень у цій галузі, залишаються актуальними питання порівняльної оцінки ефективності різних фотокаталізаторів, оптимізації умов процесу фотокаталітичної деградації та визначення впливу фізико-хімічних параметрів середовища на швидкість і повноту мінералізації фармацевтичних сполук. Крім того, недостатньо розробленими залишаються підходи до практичного впровадження фотокаталітичних технологій у системи очищення промислових і господарсько-побутових стічних вод.

У зв'язку з цим дослідження фотокаталітичної деградації фармацевтичних сполук у водних системах із використанням оксидів ZnO та TiO_2 , а також розроблення науково обґрунтованих підходів до оптимізації таких процесів є актуальним науково-прикладним завданням, що має важливе екологічне та практичне значення.

РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Актуальність проблеми забруднення водних систем фармацевтичними сполуками

У XXI столітті проблема забруднення вод фармацевтичними сполуками перестала бути далекою теоретичною загрозою вона поступово перетворилася на реальний і доволі стійкий виклик для екологів у всьому світі. Постійне збільшення виробництва лікарських засобів, їх широке застосування в медицині, ветеринарії, сільському господарстві та просто зростання чисельності населення призводять до того, що все більше активних речовин потрапляє у довкілля [1]. Довгий час вважалося, що концентрації таких домішок настільки малі, що не здатні якимось суттєво вплинути на екосистеми [2, 3]. Однак із появою точніших методів аналізу – насамперед високоефективної рідинної хроматографії та мас-спектрометрії – ситуація змінилась [4]. Науковці почали фіксувати сліди фармацевтичних препаратів у нанограмних концентраціях у річках, озерах, підземних і навіть питних водах різних країн ЄС, Північної Америки та Азії. Це змусило заново осмислити масштаби ризику [5 – 7].

Проблему поглиблює те, що більшість фармацевтичних препаратів спеціально розроблені так, щоб бути біологічно активними навіть у дуже малих кількостях [8]. У природних умовах, де немає механізмів їх швидкого розкладання, такі речовини здатні непомітно, але доволі суттєво змінювати роботу цілих біоценозів. Складні ароматичні структури, галогенвмісні фрагменти, амідні й естерні групи є надзвичайно стійкими та роками зберігаються у довкіллі, формуючи так звані “поля мікроконтамінації”.

Особливо показовий приклад – ендокринно активні речовини. Етинілестрадіол, наприклад, починає впливати на репродуктивну систему риб уже при 1–5 нг/дм³ [9]. У цих концентраціях він спричиняє фемінізацію самців, тобто змінює статеву структуру популяції. Це ще раз демонструє, що звична схема «чим більша доза – тим більший ефект» тут не працює.

Фармацевтичні речовини рідко потрапляють у водойми поодиночі – зазвичай це суміш десятків різних сполук: від анальгетиків і антибіотиків до гормонів, антидепресантів, бета–блокаторів і протиепілептичних препаратів. До цього додаються їхні метаболіти та продукти розкладання. Разом вони створюють комплексні коктейлі, які діють на живі організми не просто сумарно, а часто значно сильніше, ніж окремі компоненти [10].

Дослідження останніх років показують, що фармацевтичні сліди знаходять навіть у місцях, які вважалися майже недоторканими – у високогірних озерах, в Арктиці, у районах із дуже низьким рівнем антропогенного навантаження. Це означає, що речовини здатні переноситися на значні відстані не лише водою, а й атмосферними потоками або через живі організми.

Проблема має й соціально–економічну складову. У багатьох країнах системи очищення стічних вод фізично не розраховані на видалення таких стійких забрудників. Біологічні методи, які є базовими для більшості очисних споруд, просто не здатні розкласти значну частину фармацевтичних сполук. У результаті вони майже без змін проходять через систему очищення й потрапляють у річки та озера.

Паралельно з цим стрімко зростає споживання лікарських засобів у світі: збільшується тривалість життя, фармацевтичні технології стають доступнішими, а частота хронічних захворювань – вищою. Тож концентрації таких забрудників у довкіллі продовжуватимуть зростати й надалі.

Окремої уваги заслуговують стоки фармацевтичних підприємств. Це вже не слідові концентрації, а набагато вищі рівні активних субстанцій, проміжних продуктів синтезу, розчинників, стабілізаторів та допоміжних реагентів. Навіть після локального очищення на виробництві залишкові концентрації можуть бути доволі високими, а токсичність таких стоків значно перевищує звичайні побутові.

Традиційні методи очищення – коагуляція, флокуляція, відстоювання, біологічне розкладання – фактично не справляються з цим викликом. Багато таких технологій не руйнують сполуки, а лише переводять їх з одного

середовища в інше, накопичуючи у твердих осадах, які самі по собі становлять проблему.

Фармацевтичні домішки здатні накопичуватися у водних організмах у концентраціях, у сотні чи навіть тисячі разів вищих, ніж у воді. Це робить їх реальним ризиком для харчових ланцюгів. Антибіотики в довкіллі – ще серйозніша проблема, бо вони сприяють формуванню антибіотикорезистентних штамів бактерій.

Усе це підводить до очевидного висновку: потрібні сучасніші та принципово ефективніші методи очищення води. Саме тому дедалі більше уваги привертають передові окиснювальні процеси, зокрема фотокаталітична деградація. На відміну від традиційних підходів, вона дає можливість не просто зменшити концентрацію забрудника, а повністю мінералізувати його до екологічно безпечних продуктів.

1.2 Джерела надходження фармацевтичних сполук

Потрапляння фармацевтичних сполук у водні системи є результатом складної взаємодії численних антропогенних процесів, які охоплюють побутову сферу, медичні заклади, промислове виробництво, сільське господарство, полігони твердих побутових відходів та систему природних біогеохімічних циклів. Кожне з цих джерел формує унікальний хімічний профіль забруднення, який суттєво впливає на подальшу долю фармацевтичних речовин у довкіллі. Розгляд цих джерел є принципово важливим для оцінки масштабів глобального забруднення та для розробки ефективних технологій очищення води.

Одним із домінуючих джерел фармацевтичних сполук є побутові стоки, що формуються після використання лікарських засобів населенням. Фармакокінетичні властивості багатьох поширених препаратів такі, що значна частина діючої речовини не повністю метаболізується у людському організмі [11, 12]. Наприклад, парацетамол виводиться приблизно на 5–10 % у незмінній формі, тоді як карбамазепін може майже повністю зберігати початкову структуру. Препарати виділяються із сечею та фекаліями, після чого потрапляють у систему каналізації. Більшість комунальних очисних споруд не

мають технологій, здатних руйнувати лікарські молекули, особливо такі, що містять стійкі ароматичні фрагменти або гетероцикли. Тому побутові стоки становлять постійне, стабільне й широкомасштабне джерело мікроконтамінації водного середовища.

Проблема посилюється неправильним поводженням із невикористаними або простроченими лікарськими засобами. У багатьох країнах, включно з Україною, поширеною практикою є утилізація медикаментів через сміттєві контейнери або зливанням у каналізацію [13 – 16]. У першому випадку значна частина фармацевтичних речовин виноситься до фільтрату полігонів твердих побутових відходів. Фільтрат полігонів має високий рівень забруднення органічними та неорганічними компонентами, а також агресивні фізико–хімічні параметри (наприклад, низький рН), які здатні стабілізувати ряд фармацевтичних сполук і зменшувати їх природну деградацію. Утворені розчини інфільтруються в ґрунт або потрапляють у поверхневі води, формуючи довготривалі осередки забруднення.

Медичні заклади становлять окрему категорію джерел фармацевтичних забрудників, що відрізняється від побутових стоків високою концентрацією специфічних лікарських речовин. Стоки лікарень містять значні кількості антибіотиків, цитостатичних препаратів, антисептиків, гормональних засобів, а також діагностичних контрастних реагентів. Особливо високі концентрації спостерігаються у стоках відділень онкології, інтенсивної терапії та лабораторної діагностики. На відміну від побутових стоків, у лікарняних водах концентрації окремих препаратів можуть досягати рівня міліграмів на літр [17]. У багатьох країнах лікарняні стоки перед скиданням у міську каналізацію не проходять спеціального очищення, що призводить до перенавантаження комунальних очисних споруд та до подальшого потрапляння цих речовин у річки, озера чи ґрунтові води [18].

Особливо небезпечними є стічні води фармацевтичної промисловості [19]. На виробництвах лікарських засобів застосовуються складні багатостадійні синтетичні процеси, що включають використання активних фармацевтичних

інгредієнтів (API), проміжних продуктів синтезу, кислот, лугів, каталітичних систем та органічних розчинників. Концентрації API у стічних водах підприємств можуть досягати десятків і навіть сотень міліграмів на літр [20] (табл. 1.1.). Прикладом є стоки великих фармацевтичних виробництв. Навіть після попереднього очищення на локальних очисних спорудах у них можуть залишатися високі концентрації активних сполук, що істотно перевищують показники побутових або лікарняних стічних вод. Через високу токсичність та хімічну стійкість такі стоки практично неможливо очищати біологічними методами.

Таблиця 1.1 – Характерні концентрації фармацевтичних сполук у різних типах стічних вод

Джерело стоків	Типові концентрації фармацевтичних сполук	Поширені речовини	Особливості складу
Побутові стоки	0,01–10 мкг/дм ³	Парацетамол, ібупрофен, карбамазепін	Стабільне надходження, висока варіабельність
Лікарняні стоки	1–1000 мкг/ дм ³	Антибіотики, гормони, контрастні речовини	Токсичність, висока концентрація специфічних груп
Фармацевтичні підприємства	1–500 мг/ дм ³	API, проміжні продукти синтезу	Найвища токсичність, складний хімічний склад
Полігони ТПВ	1–200 мкг/ дм ³	Суміш різних ФС	Стійкість до біодеградації, залежність від умов полігону
Аграрні господарства	10–500 мкг/ дм ³	Ветеринарні антибіотики	Активна міграція у ґрунтові води

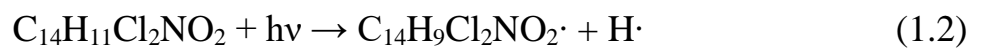
У сільському господарстві значну частку забруднення становлять ветеринарні препарати, зокрема антибіотики, гормони та протипаразитарні засоби [21, 22]. У тваринницьких господарствах ці препарати застосовуються регулярно, а значний відсоток активних речовин виділяється у незміненому вигляді разом із гноєм і стоками ферм. Під час зберігання, транспортування та

внесення гною у ґрунт лікарські речовини мігрують у поверхневі й підземні води. У результаті аграрні стоки можуть містити у декілька разів вищі концентрації тетрациклінів, макролідів та сульфаніламідів порівняно з побутовими стічними водами.

Важливою особливістю є те, що вже під час потрапляння у довкілля фармацевтичні сполуки починають вступати в різні хімічні й фотохімічні реакції, що нерідко призводить до утворення токсичніших продуктів, ніж вихідні молекули. Наприклад, парацетамол у присутності кисню може окиснюватися з утворенням N-ацетил-p-бензохінон-іміну (NAPQI) за спрощеною реакцією:



Цей проміжний метаболіт відомий високою гепатотоксичністю, що підвищує небезпеку накопичення фармацевтичних сполук у природних умовах. Іншим прикладом є фотоліз диклофенаку, який під дією сонячного світла проходить за реакцією:



Утворений радикал вступає у реакції з молекулярним киснем, формуючи пероксисполуки, що мають високий потенціал екотоксичності.

Таким чином, на всіх етапах – від побутового використання до промислового виробництва – фармацевтичні сполуки мають широкий спектр шляхів потрапляння у водні системи, формуючи складні та багатокомпонентні забруднювальні потоки. Висока стійкість цих речовин, їх здатність до утворення токсичних метаболітів і трансформаційних продуктів, а також недостатність сучасних технологій очищення роблять проблему надзвичайно важливою для дослідження та технологічного вирішення.

Значну роль у формуванні загального балансу фармацевтичних забрудників відіграють також процеси міграції та трансформації в природних середовищах, які нерідко перетворюються на вторинні джерела надходження цих речовин у поверхневі та підземні води. Після потрапляння у каналізацію або у природне середовище фармацевтичні сполуки можуть адсорбуватися на тверді

частинки, взаємодіяти з органічною речовиною, затримуватися в осаді очисних споруд або проникати у ґрунтовий профіль [23]. Усі ці процеси визначають подальшу долю забрудника і створюють важливий механізм його рециркуляції.

Особливо важливим є накопичення фармацевтичних речовин у мулових осадах, які утворюються на очисних спорудах. Активний мул, що використовується у біологічному очищенні, здатний адсорбувати полярні та неполярні молекули лікарських засобів, однак не руйнує їх повністю [24]. У результаті у мулових відкладеннях накопичуються такі стійкі препарати, як карбамазепін, диклофенак, естрогени, а також різноманітні антибіотики. Подальше використання осадів як добрив у сільському господарстві призводить до повторного надходження цих речовин у ґрунти та поверхневі води. Крім того, при тривалому зберіганні осадів на мулових майданчиках фармацевтичні сполуки повільно вимиваються атмосферними опадами, що формує потоки забрудненої інфільтраційної води.

Поведінка фармацевтичних речовин у ґрунтових системах визначається низкою факторів, включно з рН, вмістом органічної речовини, типом глинистих мінералів, температурою та швидкістю інфільтрації води [25]. Деякі сполуки можуть міцно адсорбуватися на матриці ґрунту, але навіть у цих випадках вони здатні десорбуватися та мігрувати разом із підґрунтовими водами. У певних умовах ґрунт не лише виконує роль фільтра, але й стає резервуаром для тривалого збереження фармацевтичних сполук. Наприклад, карбамазепін може зберігатися у ґрунті протягом кількох років, не зазнаючи значної деградації. Це створює ефект відкладеної міграції, коли речовини, що були внесені у ґрунт багато років тому, поступово потрапляють у водоносні горизонти.

Підземні води є особливо вразливими до забруднення лікарськими засобами в регіонах з інтенсивним сільським господарством та високою щільністю населення. У районах, де відсутні належні системи очищення стоків або інфільтраційні поля розташовані поблизу водозаборів, фармацевтичні сполуки можуть мігрувати у водоносні горизонти і зберігати стабільні концентрації протягом тривалого часу [26]. Дослідження показують, що у

підземних водах Європи та Північної Америки фіксуються такі препарати, як сульфаметоксазол, карбамазепін та кофеїн, що вказує на їх здатність до далекої міграції.

Донні відкладення у річках і озерах також є важливим резервуаром для фармацевтичних речовин. Високий вміст органічної речовини та слабкоокисеновані умови сприяють адсорбції та стабілізації лікарських молекул у товщі осаду. Трансформація у донних відкладах відбувається значно повільніше, ніж у водній фазі, що зумовлює тривале збереження забрудників. Проте за зміни гідрологічних умов, наприклад, під час паводків, промислових скидів або механічного руйнування донного шару, відкладені фармацевтичні речовини знову потрапляють у воду, створюючи вторинне забруднення. Таким чином, донні відкладення можуть діяти як джерело повторного надходження ФС навіть тоді, коли їхнє первинне надходження припинено.

Окремої уваги потребує питання про глобальні тренди у поширенні фармацевтичних речовин у водних екосистемах. Дослідження міжнародних організацій свідчать, що найбільші концентрації лікарських засобів у природних водах спостерігаються у країнах з розвиненою фармацевтичною промисловістю та високим рівнем споживання медикаментів [27]. До таких країн належать Індія, Китай, Бангладеш, Пакистан, США та низка європейських держав. У водоймах, розташованих поблизу фармацевтичних заводів Індії, концентрації активних інгредієнтів можуть досягати десятків та навіть сотень міліграмів на літр, що значно перевищує терапевтичні дози медикаментів. У Європейському Союзі концентрації нижчі, але все одно становлять суттєвий екологічний ризик, особливо для водних безхребетних та риб.

У цьому контексті важливо враховувати, що фармацевтичні препарати можуть стати основою для формування перехресної резистентності у мікроорганізмів. Потрапляючи у водойми, антибіотики формують селективний тиск на бактеріальні популяції, що призводить до зростання кількості антибіотикорезистентних штамів. Це становить пряму загрозу для здоров'я

людини, оскільки такі штами можуть передаватися через питну воду або водні організми [28].

Важливим є також розгляд фотохімічних процесів, які починають діяти одразу після потрапляння фармацевтичних речовин у природні поверхневі води. Під дією ультрафіолетового випромінювання багато лікарських молекул вступають у реакції фотолізу. Наприклад, диклофенак при поглинанні світла зазнає розриву зв'язків із утворенням радикальних проміжних продуктів. Цей радикал при взаємодії з киснем утворює супероксид-радикал, після чого формуються стійкі токсичні проміжні продукти. Значна частина з них має більшу токсичність, ніж вихідна молекула диклофенаку, що посилює екотоксикологічний ризик.

Не менш важливим є автокаталітичне окиснення парацетамолу, яке може відбуватися під дією розчиненого кисню навіть за відсутності світла. Цей процес значно підвищує токсичність води через утворення реактивних метаболітів. Генерований пероксид водню може вступати у подальші реакції, зокрема утворення гідроксильних радикалів, що сприяє окисненню інших забрудників.

Завершальним аспектом, який необхідно враховувати, є вторинне надходження фармацевтичних сполук із осадів та мулових майданчиків очисних споруд. Осади, що містять адсорбовані лікарські речовини, часто використовуються як добриво або вивозяться на спеціальні полігони. У процесі висушування, зберігання або після випадання опадів ці речовини поступово вимиваються, знову потрапляючи у ґрунтові й поверхневі води. Таким чином, навіть після повної зупинки надходження лікарських речовин у стоки очисних споруд, вони можуть продовжувати надходити у водні системи протягом кількох років.

Узагальнюючи викладене, можна зробити висновок, що проблема надходження фармацевтичних сполук у водні системи має комплексний і багатовекторний характер. Основні джерела забруднення включають побутові стоки, лікарняні та промислові викиди, аграрні господарства, полігони твердих побутових відходів, донні відкладення та мулові осади [29]. Кожне з цих джерел

формує специфічний хімічний склад забруднення, що ускладнює прогнозування поведінки фармацевтичних сполук у довкіллі та створює значні труднощі для систем очищення води. Висока хімічна стійкість, здатність до утворення токсичних трансформаційних продуктів і міграція між різними середовищами роблять фармацевтичні сполуки однією з найскладніших категорій сучасних водних забрудників.

1.3 Основні групи фармацевтичних сполук у воді

Протиепілептичні препарати є групою фармацевтичних забрудників, що широко виявляється у водних системах. Найхарактернішим представником цієї групи є карбамазепін ($C_{15}H_{12}N_2O$), який вважається одним із найбільш стійких лікарських засобів у довкіллі [30]. Особливістю карбамазепіну є те, що він практично не піддається біологічній деструкції у традиційних очисних спорудах, не сорбується на активованому мулі та зберігає високу стабільність у широкому діапазоні рН і температур. Завдяки наявності бензазепінового ядра та амідної групи карбамазепін має низьку реакційну здатність щодо окиснення, що призводить до його тривалого перебування у водному середовищі. У багатьох випадках карбамазепін використовується як індикатор неефективності очисних споруд, оскільки його концентрації у стоках до і після очищення часто залишаються практично однаковими [31].

Іншою розповсюдженою групою фармацевтичних сполук є антидепресанти, зокрема флуоксетин, сертралін, амітриптилін, венлафаксин та міртазапін [32]. Ці речовини відзначаються складною поліциклічною структурою та наявністю хлорованих або фторованих фрагментів, які забезпечують підвищену стабільність і низьку біодоступність для мікроорганізмів у біореакторах очисних споруд. Багато антидепресантів мають амінні групи, що можуть протонуватися у водному середовищі, утворюючи катіонні форми, які здатні сильно адсорбуватися на органічній речовині донних відкладів. Ця адсорбція уповільнює їх деградацію та створює джерело вторинного надходження у воду при зміні гідродинамічних умов. У риб та

водних безхребетних антидепресанти можуть викликати нейротоксичні ефекти, зміну харчової поведінки, зниження реакції на хижака та порушення орієнтації.

Бета-блокатори, такі як метопролол, атенолол та пропранолол, також належать до регулярних забрудників, які виявляються у стічних водах міст із високою частотою [33]. Їх структура представлена ароматичними циклами з амінними та етерними функціональними групами, що підвищує їхню водорозчинність і зменшує сорбцію у мулових осадах. Однак, незважаючи на високу розчинність, ці речовини демонструють стійкість до біодеградації, оскільки їхні функціональні групи можуть утворювати стабільні солі у водному середовищі [34]. Бета-блокатори чинять вплив на фізіологію риб, включаючи зміни серцевого ритму, зниження рухової активності та пригнічення регуляції кровообігу.

Також уваги заслуговують контрастні діагностичні препарати, що застосовуються у комп'ютерній і магнітно-резонансній томографії. Іопромід, іопамідол, йогексол та інші йодовмісні сполуки характеризуються високою хімічною стабільністю, оскільки містять у структурі важкі атоми йоду, що забезпечують радіоактивний контраст [35]. Ці речовини мають низьку реакційність і погано піддаються фотолізу чи окисненню, що робить їх стійкими до руйнування у природних водах. Вони практично не сорбуються на мулових частинках через високу гідрофільність, що сприяє їх далекій міграції в річкових системах [36]. Контрастні реагенти здатні утворювати токсичні хлоровані побічні продукти при взаємодії з дезінфекційними агентами, наприклад гіпохлоритом натрію, який широко застосовується у водопідготовці.

Антисептичні препарати, зокрема хлоргексидин і триклозан, відзначаються високою бактерицидною активністю та складною хімічною структурою, що містить хлоровані ароматичні кільця. Триклозан є особливо небезпечним через здатність утворювати токсичні діоксинові похідні при взаємодії зі світлом або хлорвмісними реагентами у водопровідних системах. Хлоргексидин, маючи катіонну природу, активно взаємодіє з негативно зарядженими компонентами донних відкладів і мулу, накопичуючись у них

протягом тривалого часу. Антисептики мають широкий спектр антимікробної активності, що може призводити до змін у мікробіоті водойм, пригнічення біологічних процесів мінералізації та формування резистентних штамів бактерій [37].

Ветеринарні препарати, до яких належать макролідні антибіотики, тетрациклінові сполуки, сульфаніламідни та антигельмінтні засоби типу івермектину, потрапляють у водні системи переважно через аграрні стоки. Висока частота застосування антибіотиків у тваринництві зумовлює їх постійне надходження у навколишнє середовище разом із фекаліями та гноєм. Івермектин, характерний представник макроциклічних лактионів, відзначається надзвичайно низькою розчинністю у воді, що сприяє його накопиченню у ґрунтах та донних відкладах [38]. Тетрацикліни, навпаки, є достатньо полярними, однак мають високу спорідненість до поверхні глинистих мінералів, на яких вони міцно фіксуються, утворюючи стабільні комплекси. Усі ці фактори забезпечують довготривалу присутність ветеринарних препаратів у екосистемах.

Не менш важливим аспектом є властивості, що визначають екологічну поведінку фармацевтичних сполук у водних середовищах. До таких параметрів належать кислотно–основні характеристики (pK_a), коефіцієнт розподілу октанол–вода (K_{ow}), коефіцієнт сорбції органічного вуглецю (K_{oc}), фотолізна чутливість та реакційна здатність щодо окиснення [39]. Препарати з високим логарифмом K_{ow} , наприклад деякі антидепресанти та антисептики, мають тенденцію до біоаккумуляції у тканинах організмів (табл 1.2.). Речовини з високим pK_a можуть утворювати сильнопротоновані форми у кислому середовищі стічних вод, що впливає на їхню реактивність та взаємодію з поверхнями. Багато фармацевтичних сполук мають хромофори, які здатні поглинати світло у видимому або ультрафіолетовому діапазоні, що робить їх чутливими до фотохімічних процесів.

Структура, фізико–хімічні властивості та реакційна здатність фармацевтичних сполук визначають їхню поведінку у водних системах та екологічні наслідки їхнього поширення.

Таблиця 1.2 – Типові фізико–хімічні параметри та екотоксикологічні властивості фармацевтичних груп

Група речовин	Типові значення рKa	log K _{ow}	Механізм токсичності	Рівень екологічного ризику
НПЗП	4,0–4,5	3,0–4,0	Порушення простагландинових шляхів	Високий
Антибіотики	5,0–10,0	0,1–1,5	Формування антибіотикорезистентності	Дуже високий
Гормони	10–12	3,5–4,5	Ендокринна дисфункція	Критично високий
Антидепресанти	8,5–10	4,0–6,0	Нейротоксичність, зміна поведінки риб	Високий
Бета–блокатори	9–10	1,5–3,0	Порушення серцевої регуляції	Середній–високий
Контрастні реагенти	0–2	–1,0–1,0	Продукти хлорування токсичніші за вихідні	Високий
Антисептики	6–8	4,5–7,0	Руйнування мікробних спільнот	Дуже високий
Ветеринарні препарати	6–9	2,0–6,0	Біоаккумуляція, ґрунтове накопичення	Високий

Значна варіабельність хімічних структур, різноманіття механізмів дії, трансформаційних процесів та токсичності створюють складний профіль забруднення, який вимагає сучасних, науково обґрунтованих методів очищення. Усі ці аспекти зумовлюють необхідність розвитку передових технологій, зокрема фотокаталітичної деградації, здатної ефективно руйнувати широкий спектр фармацевтичних речовин.

1.4 Методи очищення води від фармацевтичних сполук

Очищення водних систем від фармацевтичних забрудників є однією з найскладніших задач сучасної екологічної інженерії. Традиційні технології водопідготовки та очищення стічних вод, що були розроблені здебільшого для видалення органічних речовин природного походження, сполук азоту, фосфору та зважених частинок, не здатні ефективно усувати стабільні фармацевтичні молекули. Наявність ароматичних кілець, галогеновмісних фрагментів, поліциклічних структур, а також амідних, сульфонільних чи естерних груп

забезпечує лікарським субстанціям високу стійкість до хімічної та біологічної деградації [40]. Саме тому у світі сформувався цілий комплекс наукових підходів для очищення таких вод, який включає фізичні, хімічні, біологічні та комбіновані методи. Більшість фармацевтичних сполук характеризуються низькою біодеградацією, високою розчинністю у воді, нейтральними або слабкоіонізованими формами при рН природних вод та стійкістю до гідролізу. Усе це робить їх малодоступними для традиційних методів очищення. Зокрема, класичні технології механічного та фізико–хімічного очищення лише частково знижують концентрацію фармацевтичних речовин і часто переносять забрудник у тверду фазу або концентрат без руйнування хімічної структури.

Для порівняння основних методів традиційного очищення наведена таблиця 1.3. Вона показує типові переваги та недоліки підходів, що застосовуються на очисних спорудах у світі [41].

Таблиця 1.3 – Узагальнена характеристика традиційних методів очищення води від фармацевтичних сполук

Метод	Механізм дії	Ефективність видалення ФС	Основні недоліки	Рівень екологічного ризику
Механічне очищення	Відділення зважених частинок	Дуже низька	Не впливає на розчинені ФС	Високий
Біологічне очищення (активний мул)	Біодеградація природних органічних речовин	Низька (10–30 %)	Більшість ФС не біодеструктивні	Дуже високий
Коагуляція та флокуляція	Агрегація колоїдів	Низька	ФС залишаються у розчині	Критично високий
Адсорбція на вугіллі	Перенесення у тверду фазу	Середня (30–80 %)	Не руйнує ФС, потрібна регенерація	Високий
Мембранні процеси	Фізичне відділення	Висока	Утворюється концентрат з ФС	Середній–високий
Озонування	Хімічне окиснення	Середня–висока	Утворення токсичних побічних продуктів	Високий
UV–дезінфекція	Фотоліз	Дуже низька	UV254 не руйнує ароматичні ФС	Дуже високий

У світовій практиці методи очищення води від фармацевтичних речовин можна умовно поділити на декілька великих груп: фізичні методи, які базуються на сепарації та переміщенні забрудника у тверду або іншу фазу; хімічні методи, що ґрунтуються на реакціях окиснення або відновлення; біологічні методи, що передбачають використання мікроорганізмів; а також передові окиснювальні процеси, які становлять синергетичну комбінацію фізичних та хімічних принципів і спрямовані на повну мінералізацію органічних молекул.

1.4.1 Фізичні методи

Фізичні методи передбачають видалення фармацевтичних речовин шляхом відокремлення фаз, сорбції або фільтрації. Найпоширеніші фізичні технології включають адсорбцію, мембранні фільтраційні процеси, ультрафільтрацію, нанофільтрацію, зворотний осмос, глибоку фільтрацію та використання сорбційних матеріалів різної природи. Хоча ці методи часто демонструють високу ефективність щодо зменшення концентрацій фармацевтичних речовин, вони не забезпечують руйнування хімічних молекул, а лише переносять забрудник у іншу фазу.

Одним із найбільш розповсюджених фізичних методів є адсорбція на активованому вугіллі [42]. Активоване вугілля має високу питому поверхню (до $1500 \text{ м}^2/\text{г}$), пористу структуру та широкий спектр гідрофобних зон, що сприяє адсорбції органічних молекул. Парацетамол, ібупрофен, флуоксетин та інші фармацевтичні сполуки здатні адсорбуватися на поверхні вугілля через гідрофобні взаємодії та π - π -стекінг. Однак адсорбція не веде до руйнування молекул, тому забрудник концентрується у твердій фазі та потребує складної регенерації, що зазвичай відбувається термічним способом і супроводжується додатковим енергоспоживанням та утворенням токсичних газів.

Мембранні методи очищення – ультрафільтрація, нанофільтрація та зворотний осмос – є фізичними процесами, що забезпечують високу ступінь видалення фармацевтичних речовин. Нанофільтрація часто затримує молекули з молекулярною масою понад 300–500 Да, а зворотний осмос може ефективно видаляти навіть полярні та низькомолекулярні сполуки, такі як кофеїн,

карбамазепін або сульфаметоксазол [44]. Однак мембранні технології мають суттєві недоліки. До них належать висока енергомісткість, ризик зношування і забруднення мембран, а найважливіше – утворення концентрату. Концентрат – це рідина з високим вмістом фармацевтичних речовин, яку складно знешкодити без використання додаткових технологій.

Ультрафільтрація, на відміну від НФ та ЗО, не забезпечує видалення низькомолекулярних фармацевтичних речовин, оскільки її пори занадто великі. Вона ефективна лише щодо макромолекул та колоїдних частинок. Таким чином, фізичні методи є важливим етапом у комплексних технологіях очищення, проте їхнього застосування недостатньо для повної мінералізації фармацевтичних молекул.

Особливістю фізичних процесів є їхня здатність забезпечувати лише тимчасове зниження концентрацій забрудників [45]. Наприклад, адсорбція та мембранне очищення можуть видаляти понад 90 % певних речовин, однак проблема зберігається у вигляді вторинного потоку концентрату або забрудненого сорбенту. Це створює ризик подальшого неконтрольованого надходження фармацевтичних сполук у навколишнє середовище.

У багатьох випадках природні води містять органічні речовини, що конкурують з фармацевтичними молекулами за активні центри сорбції. Такі речовини, як гумінові кислоти або природні органічні колоїди, здатні суттєво знижувати ефективність адсорбційних процесів. Видалення цих природних домішок потребує додаткових етапів очищення, що збільшує вартість процесу.

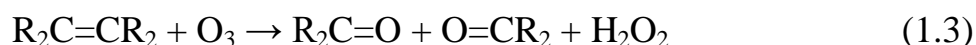
Таким чином, фізичні методи відіграють важливу роль у багатоступеневих системах очищення, проте їх застосування не вирішує проблему хімічної стабільності фармацевтичних молекул. Для повного усунення фармацевтичних речовин необхідне їх руйнування, а не лише ізоляція в іншій фазі, що обумовлює перехід до хімічних та окиснювальних методів очищення.

1.4.2 Хімічні методи

Хімічні методи очищення води від фармацевтичних сполук базуються на використанні реакцій окиснення або відновлення, здатних руйнувати хімічну

структуру лікарських молекул. Найбільш поширеними хімічними процесами є озонування, окиснення пероксидом водню, реакції Фентона, електрохімічні процеси та хлорування. Хоча ці методи можуть забезпечувати часткову або повну деструкцію фармацевтичних сполук, вони мають низку технологічних і екологічних обмежень.

Озонування є одним із найефективніших традиційних методів хімічного окиснення. Озон (O_3) є сильним окисником, здатним руйнувати подвійні зв'язки, ароматичні кільця та азотовмісні функціональні групи. Реакції озонування часто проходять за складними механізмами радикального типу [46]. Наприклад, озон може розщеплювати подвійні зв'язки за реакцією Крейге:

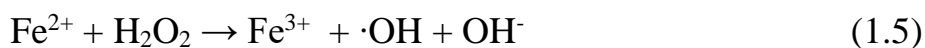


Для фармацевтичних сполук озонування здатне забезпечувати руйнування первинної структури молекул, проте утворені проміжні продукти не завжди є менш токсичними. Наприклад, озонування диклофенаку може призвести до утворення хлорованих проміжних продуктів, які мають вищий екотоксикологічний потенціал.

Окиснення пероксидом водню (H_2O_2) є ще одним важливим методом, який застосовується для очищення води. Пероксид водню здатний розкладатися з утворенням гідроксильних радикалів:



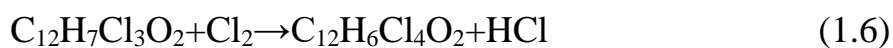
Однак ця реакція потребує каталізатора або зовнішнього впливу, наприклад ультрафіолетового світла або солей металів. У присутності іонів Fe^{2+} відбувається реакція Фентона:



Гідроксильні радикали, що утворюються, мають надзвичайно високу окиснювальну здатність і здатні розривати найстійкіші хімічні зв'язки. Хоча реакція Фентона є ефективною щодо багатьох фармацевтичних сполук, її недоліком є необхідність підтримання кислого рН (~ 3), утворення великих кількостей осаду $Fe(OH)_3$ та потреба у подальшій нейтралізації води.

Електрохімічні методи очищення базуються на генеруванні радикальних частинок на поверхні електродів. Під час електролізу води на аноді можуть утворюватися активні форми кисню, здатні окиснювати фармацевтичні молекули. Хоча електрохімічні методи є ефективними, вони потребують великих енерговитрат, а також застосування спеціальних матеріалів електродів, зокрема титанових анодів з оксидами металів.

Хлорування, один із найстаріших методів знезараження води, також здатне вступати у реакції з фармацевтичними сполуками. Проте взаємодія гіпохлориту натрію з органічними речовинами часто призводить до утворення токсичних побічних продуктів, таких як тригалометани або хлорфеноли. Наприклад, триклозан при хлоруванні може утворювати діоксини:



Такі продукти мають значно вищу токсичність і можуть накопичуватися у водних екосистемах.

Таким чином, хімічні методи очищення забезпечують часткове руйнування фармацевтичних сполук, однак вони мають низку екологічних ризиків та технологічних обмежень.

1.4.3 Комбіновані методи

Обмеження фізичних та хімічних методів пояснює перехід світової науки до передових окиснювальних процесів (AOPs), серед яких фотокаталітичні технології є найбільш перспективними через здатність забезпечувати повну мінералізацію фармацевтичних молекул без утворення токсичних побічних продуктів [47].

Біологічні методи очищення, які традиційно є основою комунальних очисних споруд, демонструють обмежену ефективність щодо фармацевтичних сполук. Активний мул, що містить популяції бактерій, анаеробних та аеробних мікроорганізмів, здатний розкладати природні органічні речовини, проте складні фармацевтичні молекули, особливо ті, що мають ароматичні та галогеновані фрагменти, не піддаються біодеградації. Молекули карбамазепіну, диклофенаку,

сульфаметоксазолу, флуоксетину або етинілестрадіолу зберігають цілісність навіть після тривалого перебування у біологічних реакторах. Основною причиною такої низької ефективності є відсутність у мікробних популяцій специфічних ферментів, здатних розривати стійкі хімічні зв'язки, як-от C–Cl, C–F або стабілізовані ароматичні ядра.

У біологічних системах очищення застосовуються також процеси анаеробної деградації, нітрифікаційно–денітрифікаційні системи, MBBR– та MBR–технології, проте вони виявляються недостатніми щодо більшості фармацевтичних сполук. Мембранні біореактори (MBR), які об'єднують біологічну очистку та ультрафільтрацію, можуть забезпечувати ефективніше видалення фармацевтичних речовин порівняно зі звичайними активними мулами, оскільки затримують великі колоїдні комплекси та фракції, пов'язані з органічною речовиною. Проте це не вирішує проблему мікрополітантів, що залишаються у розчиненій формі.

Комбіновані системи очищення, які поєднують фізичні, хімічні та біологічні етапи, є поширеним підходом у сучасній водоочисній інженерії. Зазвичай такі системи передбачають механічне попереднє очищення, біологічний етап, а після нього – доочищення за допомогою активованого вугілля, мембранних процесів або озонування. Комбіновані системи значно підвищують ефективність очищення, проте вони є технологічно складними та дорогими в експлуатації [48, 49]. Крім того, кожен додатковий етап очищення породжує власні відходи, утворюючи концентрат, осад або проміжні продукти, які необхідно регенерувати або знешкоджувати.

1.5 Порівняння ефективності різних методів та обмеження традиційних методів

Проблема видалення фармацевтичних сполук із водних систем значною мірою пов'язана з їхньою високою хімічною стабільністю, полярністю, розчинністю у воді та здатністю утворювати стійкі комплекси з органічними та неорганічними матрицями. Через ці особливості жоден із традиційних методів очищення води не забезпечує достатньої глибини деструкції фармацевтичних

молекул. Порівняльний аналіз різних технологій показує, що їх ефективність залежить від типу забрудника, його структури, наявності функціональних груп, молекулярної маси та ступеня іонізації [50]. Кожен метод очищення має власні переваги й обмеження, які суттєво впливають на вибір технологічної схеми для конкретного типу стічних вод.

У традиційних системах очищення, що використовуються на комунальних або промислових очисних спорудах, домінують механічні, фізико-хімічні та біологічні методи. Механічне очищення ефективне щодо видалення нерозчинних домішок, проте повністю неспроможне усувати фармацевтичні сполуки, які знаходяться у молекулярно-розчиненій формі. Тому механічне очищення не здійснює жодного впливу на концентрації НПЗП, антибіотиків, гормонів або антидепресантів.

Біологічні процеси очищення, зокрема активний мул, аеротенки та MBBR/MBR-системи, здатні ефективно розкласти природні органічні сполуки, однак практично не впливають на фармацевтичні речовини, що мають високий рівень стабільності. Наприклад, карбамазепін, диклофенак, сульфаметоксазол, естрогени та флуоксетин демонструють рівні видалення, що рідко перевищують 10–30 %. Більше того, у системах активного мулу фармацевтичні речовини часто переходять у мулову фазу, де накопичуються протягом тривалого часу, а згодом можуть вивільнитися з осадів, що створює додатковий джерело вторинного забруднення.

Адсорбція на активованому вугіллі є одним із найефективніших фізичних методів видалення фармацевтичних сполук. Пориста структура вугілля забезпечує значну кількість активних центрів, які здатні взаємодіяти як з гідрофобними, так і з амфіфільними молекулами фармацевтичних сполук. Ібупрофен, диклофенак, флуоксетин та інші стабільні сполуки можуть адсорбуватися з ефективністю 60–95 %. Проте адсорбція не забезпечує руйнування органічної молекули, а лише переносить її на тверду фазу [51]. Це створює проблему регенерації або утилізації насиченого сорбенту. Термічне відновлення активованого вугілля супроводжується значним

енергоспоживанням і викидом токсичних газів, що знижує екологічну доцільність процесу.

Мембранні технології, такі як ультрафільтрація, нанофільтрація та зворотний осмос, демонструють високі показники вилучення фармацевтичних забрудників. Нанофільтрація забезпечує видалення частини фармацевтичних молекул за рахунок розмірної селекції та заряду мембрани. Зворотний осмос здатний затримувати навіть низькомолекулярні полярні речовини. Проте мембранні методи потребують високої енергії, мають проблеми з фаулінгом, а найсуттєвішим недоліком є утворення токсичного концентрату. Концентрат містить у десятки разів вищі концентрації фармацевтичних забрудників і потребує подальшої обробки за допомогою додаткових технологій, часто тих самих, що застосовуються для вихідної води.

Хімічні методи, зокрема озонування, хлорування, пероксидні процеси та реакція Фентона, забезпечують певну деструкцію фармацевтичних сполук. Озонування дає можливість окиснювати молекули з встановленими π-зв'язками, що дозволяє руйнувати такі сполуки, як диклофенак або парацетамол. Однак побічні продукти озонування часто мають вищу токсичність, наприклад хлоровані чи нітровані похідні. Реакція Фентона є ефективною для низки фармацевтичних сполук, проте потребує суворо контрольованого кислого рН та утворює значні кількості осадів $Fe(OH)_3$, які також потребують утилізації.

Оцінка ефективності методів очищення показує, що не існує універсального процесу, здатного забезпечити повне руйнування фармацевтичних речовин у межах традиційних технологій. Саме тому в науковій та інженерній практиці сформувалася тенденція до комбінування методів, що дозволяє максимально компенсувати недоліки кожної технології. Наприклад, біологічне очищення може бути поєднане з адсорбцією на активованому вугіллі або озонуванням [52]. Мембранні біореактори поєднують біологічний етап із фізичною сепарацією, що підвищує ефективність очищення. Проте комбіновані методи також мають недоліки: вони збільшують складність системи, потребують

високих енерговитрат і створюють вторинні потоки відходів, які необхідно знешкоджувати.

Щоб проаналізувати обмеження традиційних методів, доцільно розглянути узагальнені ефективності для типових фармацевтичних забрудників. У таблиці 1.4. наведено приклади фармацевтичних сполук різних класів і ефективність їх видалення з води за допомогою найбільш поширених технологій.

Таблиця 1.4 – Ефективність видалення різних фармацевтичних сполук за допомогою традиційних технологій очищення

Фармацевтична сполука	Біологічне очищення	Адсорбція на вугіллі	Мембрани	Озонування	Хлорування
Парацетамол	Середня	Висока	Висока	Висока	Середня
Ібупрофен	Низька–середня	Висока	Висока	Середня	Низька
Диклофенак	Низька	Середня–висока	Висока	Середня	Дуже низька
Карбамазепін	Дуже низька	Середня	Висока	Середня	Дуже низька
Сульфаметоксазол	Низька	Середня	Висока	Середня	Низька
Етинілестрадіол	Низька	Висока	Висока	Середня	Низька
Флуоксетин	Дуже низька	Висока	Висока	Середня	Дуже низька

Порівняння показує, що більшість фармацевтичних сполук стійкі до біологічного очищення та хлорування. Озонування є більш ефективним, проте його ефективність знижується у присутності природної органічної речовини, яка активно реагує з озоном, зменшуючи доступність окисника для фармацевтичних молекул. Адсорбція та мембранні процеси забезпечують високу ефективність, проте не руйнують структуру забрудника [53].

Основним обмеженням традиційних технологій є відсутність мінералізації. Замість повного руйнування фармацевтичної молекули до CO_2 і H_2O , більшість методів забезпечує лише часткове перетворення або переміщення забрудника в іншу фазу. Це створює ризик накопичення проміжних продуктів, що можуть бути стійкішими або токсичнішими за вихідні сполуки. Наприклад, у результаті озонування парацетамолу можуть утворюватися проміжні хінонові структури,

які здатні взаємодіяти з білками водних організмів, а хлорування триклозану формує діоксинові похідні з високою канцерогенністю.

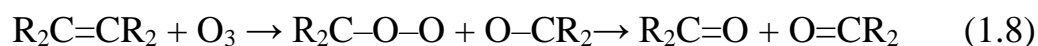
Усі ці обмеження визначають потребу в принципово нових технологіях очищення, які здатні забезпечити не лише видалення фармацевтичних сполук із водної фази, але й їх повне руйнування. Найбільш перспективним напрямом у цій галузі є передові окиснювальні процеси (AOPs), зокрема фотокаталітичні технології, що базуються на використанні напівпровідникових матеріалів ZnO та TiO₂.

Оцінюючи обмеження традиційних технологій очищення води, необхідно враховувати не лише ефективність зниження концентрацій фармацевтичних сполук, але й природу утворених побічних продуктів, можливість вторинного забруднення, енергетичні витрати, потребу в хімічних реагентах та надійність процесу в умовах варіабельного складу стічних вод [54]. Саме сукупність цих факторів визначає загальну ефективність технології для практичного застосування в системах очищення води.

Одним із ключових факторів є те, що фармацевтичні сполуки мають складні структурні фрагменти, що зумовлюють їх стійкість до руйнування. Наприклад, хінолонова структура ципрофлоксацину, хлорфенільне ядро диклофенаку або бензазепіновий цикл карбамазепіну забезпечують високу стабільність щодо хімічного та біологічного впливу. Під час традиційних процесів очищення ці структури залишаються практично незмінними, що призводить до їхньої присутності як у очищеній воді, так і у вторинних відходах, таких як мулові осади, концентрат мембран і регенераційні розчини.

Із традиційних методів озонування є одним із небагатьох, здатних забезпечити руйнування ароматичних кілець і подвійних зв'язків. Однак реакція озонування супроводжується утворенням проміжних продуктів, серед яких можуть бути альдегіди, кетони та хінонові структури. Наприклад, озонування диклофенаку може призвести до розриву хлорфенільного фрагмента з утворенням хлоротолуїдинів, а також інших галогенованих продуктів, що становлять підвищену токсичність для водних організмів. Типовий механізм

радикальної атаки озону включає утворення первинного озоніду (molozonide), який розщеплюється на карбонільні фрагменти:



Хоча ця реакція є ефективною щодо руйнування подвійних зв'язків, вона створює численні проміжні продукти, більшість із яких не є повністю мінералізованими.

Хлорування є найбільш поширеним методом знезараження води, проте воно має суворі обмеження щодо фармацевтичних забрудників. Гіпохлорит натрію вступає в реакції електрофільного заміщення з ароматичними кільцями, що часто веде до утворення хлорфенольних та хлорорганічних побічних продуктів. Наприклад, хлорування триклозану здатне утворювати діоксинові похідні, які мають надзвичайно високий екотоксикологічний потенціал. Значна небезпека полягає в тому, що такі продукти здатні накопичуватися у донних відкладах, біоті та ланцюгах живлення.

Порівняння ефективності методів показує, що навіть у випадках, коли концентрація фармацевтичних сполук у водній фазі знижується, реальна загальна токсичність системи може збільшуватися через формування токсичних проміжних продуктів [55, 56]. Це робить оцінку ефективності (табл. 1.5.) традиційних методів багатовимірною проблемою, яка потребує врахування не лише рівня видалення, але й хімічного складу продуктів трансформації.

Таблиця 1.5 – Приклади побічних продуктів, що утворюються під час застосування традиційних методів очищення

Метод	Вихідна речовина	Побічні продукти	Екотоксикологічна оцінка
Озонування	Диклофенак	Хінони, хлоровані фрагменти	Висока токсичність
Хлорування	Триклозан	Діоксинові похідні	Дуже висока токсичність
Хлорування	Парацетамол	Хлоровані амідні	Середньо–висока токсичність
UV254	Карбамазепін	Ізомери та сліди оксидів	Низька, але без руйнування структури
Коагуляція	Ібупрофен	Без змін	Забрудник переноситься в осад
Мембранні процеси	Флуоксетин	Без змін	Забрудник концентрується у вторинному потоці

Таким чином, просте видалення або часткова деструкція фармацевтичних сполук не гарантує зниження їхньої екологічної небезпеки. У багатьох випадках саме побічні продукти становлять основний ризик, оскільки вони мають вищу реакційну здатність, токсичність або здатність до біоаккумуляції. Тому сучасні системи очищення мають забезпечувати не лише видалення, але й повне руйнування хімічної структури фармацевтичних молекул.

Окремо варто виділити проблему вторинного забруднення, що виникає внаслідок накопичення фармацевтичних речовин у мулових осадах або мембранному концентраті. Мулові осади, що використовуються як добрива або вивозяться на полігони, поступово вивільняють фармацевтичні забрудники у ґрунтові води. Мембранні концентрати, навпаки, є рідкими потоками з високою концентрацією забрудника, для яких необхідне подальше доочищення. Більшість традиційних методів не надають технологічно простого рішення для поводження з такими відходами.

Усі зазначені недоліки та технологічні обмеження визначають ключові вимоги до сучасних методів очищення води від фармацевтичних сполук. Ефективна технологія має:

- забезпечувати руйнування широкого спектра фармацевтичних молекул;
- працювати у широкому діапазоні рН та домішок;
- не утворювати токсичних побічних продуктів;
- не формувати додаткових потоків вторинних відходів;
- бути економічно доступною для масштабного застосування.

Практично жоден із традиційних методів не відповідає всім цим критеріям одночасно [57]. Саме тому увага світової наукової спільноти зміщується у напрямі передових окиснювальних процесів (AOPs), здатних забезпечити радикальне руйнування органічних молекул за рахунок утворення високоактивних частинок. Гідроксильні радикали ($\cdot\text{OH}$), пероксидні радикали ($\text{HO}_2\cdot$), супероксид-аніони ($\text{O}_2\cdot^-$) та інші активні форми кисню мають надзвичайно високі константи реакцій і здатні розривати навіть найстійкіші

хімічні зв'язки, включно з ароматичними структурами, що характерні для більшості фармацевтичних речовин [58].

Серед усіх AOPs саме фотокаталітичні процеси на основі напівпровідникових матеріалів ZnO та TiO₂ демонструють найбільший потенціал. Ці матеріали здатні генерувати електронно-діркові пари під дією ультрафіолетового або видимого випромінювання, що запускає низку радикальних реакцій, які завершуються мінералізацією фармацевтичних забрудників до CO₂ і H₂O. Важливою перевагою фотокаталізу є те, що процес не потребує додавання хімічних реагентів, а каталізатор може бути використаний багаторазово без втрати активності.

Таким чином, детальний аналіз ефективності та обмежень традиційних технологій очищення демонструє, що сучасні системи водопідготовки не здатні повною мірою вирішити проблему фармацевтичного забруднення. Це створює потребу у впровадженні інноваційних технологій, заснованих на радикальних механізмах окиснення, серед яких фотокаталітичні методи посідають провідне місце. Саме фотокаталітичні процеси розглядаються як найбільш перспективний шлях до екологічно безпечного та енергетично ефективного очищення води від фармацевтичних сполук. Фотокаталітичні процеси, які будуть розглянуті у наступних розділах, мають значний потенціал, оскільки дозволяють реалізувати AOPs під дією ультрафіолетового або видимого світла, не потребують хімічних реагентів, забезпечують багаторазову регенерацію каталізатора та характеризуються низькими експлуатаційними витратами. Їхня ефективність значною мірою залежить від властивостей напівпровідникового матеріалу, умов реакції, рН середовища, наявності домішок і параметрів освітлення.

1.6 Фотокаталітична деградація як перспективний метод

Фотокаталітична деградація фармацевтичних сполук у водних середовищах є одним із найбільш перспективних напрямів сучасної екологічної інженерії [59]. Цей метод належить до групи передових окиснювальних процесів (AOPs), які базуються на генерації високоактивних радикальних частинок, здатних руйнувати органічні молекули до мінералізованих продуктів.

Фотокаталіз забезпечує глибоку деградацію та мінералізацію складних органічних структур.

Однією з ключових особливостей фотокаталітичного окиснення є використання напівпровідникових матеріалів, здатних поглинати світлову енергію та генерувати електронно–діркові пари. Найбільш поширеними фотокаталізаторами є діоксид титану (TiO_2) та оксид цинку (ZnO). Їхня популярність пояснюється високою стабільністю, хімічною інертністю, низькою вартістю, відсутністю токсичності, здатністю багаторазового відновлення та високою фотокаталітичною активністю.

Фотокаталітичний процес складається з кількох етапів. Після поглинання квантів світла з енергією, що дорівнює або перевищує ширину забороненої зони напівпровідника, електрон переходить із валентної зони у зону провідності, утворюючи електрон (e^-) і дірку (h^+) [60]. Електронно–діркові пари ініціюють ланцюг реакцій у водному середовищі. Електрони в зоні провідності здатні відновлювати молекулярний кисень до супероксид–аніон–радикалу $\text{O}_2^{\cdot-}$, тоді як дірки у валентній зоні окиснюють воду або гідроксид–іони з утворенням гідроксильних радикалів $\cdot\text{OH}$, які є одними з найсильніших відомих окиснювачів органічних забрудників. Підсумком цих процесів є руйнування фармацевтичних сполук до CO_2 , H_2O та мінералізованих форм азоту, сірки або галогенів.

Стандартний механізм фотокаталітичної деградації можна виразити послідовністю реакцій, які відбуваються на поверхні фотокаталізатора. Першим етапом є збудження напівпровідника:



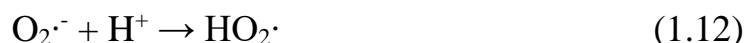
Подібна реакція характерна і для ZnO :



Електрон у зоні провідності взаємодіє з молекулярним киснем:



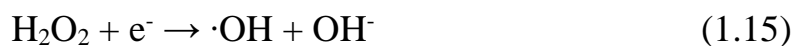
Супероксид–аніон радикал може переходити у гідропероксильний радикал:



Дві молекули $\text{HO}_2\cdot$ здатні утворювати пероксид водню:



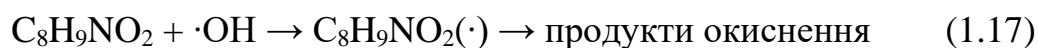
Пероксид водню далі фотолізується або реагує з електронами:



Паралельно окиснюють воду:



Усі ці реакції приводять до накопичення гідроксильних радикалів, які здійснюють основну деградацію фармацевтичних забрудників через радикальне окиснення. Наприклад, для парацетамолу перший крок руйнування відбувається шляхом атаки гідроксильного радикалу на ароматичне кільце:



Ці процеси відбуваються з дуже високими швидкостями, оскільки гідроксильний радикал має константу реакції з органічними молекулами на рівні $10^9\text{--}10^{10}$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Фотокаталітична активність діоксиду титану та оксиду цинку залежить від енергетичної структури та ширини забороненої зони (табл. 1.6). Для TiO_2 , який найчастіше використовується у формі фаз анатазу та рутилу, ширина забороненої зони становить приблизно 3,2 еВ для анатазу та 3,0 еВ для рутилу [61]. ZnO має ширину забороненої зони близько 3,3 еВ. Обидва матеріали активуються під дією ультрафіолетового випромінювання, з довжиною хвилі менше ніж 385 нм.

Таблиця 1.6 – Основні фізико–хімічні параметри фотокаталізаторів TiO_2 та ZnO

Параметр	TiO_2 (анатаз)	TiO_2 (рутил)	ZnO
Ширина забороненої зони (еВ)	3,2	3	3,3
Довжина хвилі збудження (нм)	< 387	< 413	< 375
Тип переходу	Непрямий	Прямий	Прямий
Стійкість у воді	Висока	Висока	Середня
Стійкість до кислот	Висока	Висока	Низька
Стійкість до лугів	Середня	Середня	Висока
Квантовий вихід радикалів $\cdot\text{OH}$	Високий	Середній	Дуже високий
Вартість	Низька	Низька	Низька

Фотокаталітичні процеси мають ключову перевагу над традиційними методами – здатність забезпечувати мінералізацію фармацевтичних сполук замість продукування токсичних побічних продуктів. На відміну від озонування або хлорування, фотокаталіз не утворює хлорорганічних речовин або стабільних проміжних продуктів. У більшості випадків складні органічні молекули розкладаються до CO_2 , H_2O та неорганічних іонів, таких як Cl^- , NO_3^- або SO_4^{2-} . Повна мінералізація лікарських речовин робить фотокаталіз одним із найчистіших методів очищення води.

Ще однією важливою перевагою фотокаталітичних методів є можливість їх застосування як у гомогенних, так і в гетерогенних системах [62]. Гетерогенний фотокаталіз, за участю твердофазних каталізаторів, є найбільш поширеним, оскільки каталізатор можна легко відокремити від середовища та повторно використовувати. ZnO та TiO_2 можуть застосовуватися як у вигляді порошків, так і у вигляді тонких плівок, гранульованих матеріалів або нерухомих шарів, що полегшує експлуатацію та масштабування процесу.

Однак ефективність фотокаталітичної деградації значною мірою залежить від таких параметрів системи, як інтенсивність ультрафіолетового випромінювання, концентрація каталізатора, рН середовища, хімічний склад розчину, рівень розчиненого кисню та температура. Тому фотокаталітичний процес потребує оптимізації та точного контролю умов реакції для досягнення максимальної швидкості деградації. Фотокаталітична деградація дозволяє руйнувати широкий спектр забрудників, включно з такими складними речовинами, як парацетамол, диклофенак, сульфаметоксазол, карбамазепін, флуоксетин та гормонально активні сполуки. Швидкість деградації залежить від природи забрудника і його схильності до реакцій окиснення. Молекули з електронодонорними групами ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) та подвійними зв'язками зазвичай руйнуються швидше, ніж галогеновані або поліконденсовані структури.

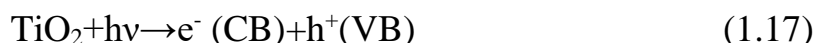
Фотокаталітичний процес забезпечує комплексну та універсальну дію щодо фармацевтичних поліютантів, що робить його технологією майбутнього у сфері очищення води.

1.6.1 Основи фотокаталітичних процесів

Фотокаталітичні процеси ґрунтуються на властивостях напівпровідникових матеріалів, здатних поглинати електромагнітне випромінювання з енергією, що дорівнює або перевищує ширину забороненої зони. У результаті поглинання світла електрон у валентній зоні отримує достатньо енергії для переходу у зону провідності, утворюючи електронно–діркову пару. Саме цей етап визначає старт усіх подальших реакцій фотокаталітичного окиснення. Електрони та дірки відіграють роль первинних активних частинок, що запускають утворення радикальних форм кисню та гідроксильних радикалів у водному середовищі.

Діоксид титану (TiO_2) та оксид цинку (ZnO), будучи типовими n–типу напівпровідниками, мають ширину забороненої зони близько 3,0–3,3 eV [63]. Це означає, що їх активація вимагає ультрафіолетового випромінювання з довжиною хвилі 375–413 нм. Незважаючи на те, що лише 3–5 % сонячного світла належить до UV–діапазону, цього виявляється достатньо для ефективної активації фотокаталізаторів у системах природного освітлення.

Основою фотокаталітичного процесу є збудження напівпровідника:



де CB – зона провідності, VB – валентна зона.

Швидкість та ефективність фотокаталітичної деградації визначаються не лише генеруванням електронно–діркових пар, але й їхнім подальшим розділенням, стабільністю, дифузиею та взаємодією з реагентами у воді. Однією з головних проблем фотокаталізу є рекомбінація електронів і дірок, яка відбувається з вивільненням тепла та зводить нанівець ефективність процесу:



Рекомбінація може відбуватися як у об'ємі кристалічної решітки (bulk recombination), так і на поверхні каталізатора (surface recombination). Чим більша частка електронно–діркових пар рекомбінує, тим менше активних частинок бере участь в окисненні забрудників [64]. Тому одним із ключових напрямів

підвищення фотокаталітичної активності є зменшення швидкості рекомбінації через структурні модифікації каталізатора, допування, гетероструктури або поверхневу функціоналізацію.

Для глибшого пояснення механізму фотокаталітичної активності доцільно розглянути енергетичну структуру TiO_2 та ZnO (табл.1.7).

Таблиця 1.7 – Розташування зон TiO_2 та ZnO відносно NHE

Матеріал	Положення валентної зони (VB), В	Положення зони провідності (CB), В	Ширина забороненої зони (eV)
TiO_2 (анатаз)	2,7	-0,5	3,2
TiO_2 (рутил)	2,5	-0,5	3
ZnO	2,9	-0,4	3,3

Ці потенціали визначають можливі реакції окиснення та відновлення. Положення валентної зони TiO_2 та ZnO перевищує потенціал окиснення води до гідроксильного радикалу, що становить приблизно +2,3 В. Це означає, що фотогенеровані дірки здатні окиснювати воду:



Аналогічно, потенціал зони провідності цих матеріалів є більш негативним, ніж потенціал редукції кисню до супероксид-аніону ($\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-} = -0,33$ В), що робить можливими реакції:



Ці реакції формують основу фотокаталітичного окиснення, оскільки призводять до утворення потужних окисників – радикалу $\cdot\text{OH}$ та супероксид-аніону $\text{O}_2^{\cdot-}$.

Важливою особливістю фотокаталітичного процесу є те, що деградація забрудника може відбуватися за кількома механізмами. У випадку молекул, що містять електронодонорні групи, атака радикалів відбувається переважно за

механізмом електрофільного додавання [65]. Наприклад, для парацетамолу або сульфаметоксазолу першою реакцією є приєднання $\cdot\text{OH}$ до ароматичного кільця. Якщо ж у молекулі наявні подвійні зв'язки або аліфатичні фрагменти, реакція може відбуватися шляхом відриву атома водню. Галогеновані фармацевтичні речовини деградують повільніше, оскільки $\text{C}-\text{Cl}$ або $\text{C}-\text{F}$ зв'язки є значно стабільнішими.

Фотокаталітичний механізм включає три основні етапи: поглинання світла, перенесення заряду та поверхневу реакцію. Ефективність кожного етапу суттєво залежить від морфології, розміру частинок, площі поверхні, наявності дефектів та характеристик кристалічної структури каталізатора. Наприклад, анатаз має значно вищу фотокаталітичну активність, ніж рутил, через меншу швидкість рекомбінації електронно-діркових пар. ZnO завдяки прямому типу переходу забезпечує більш інтенсивне поглинання світла, проте є менш стабільним у кислому середовищі.

Цей узагальнений механізм лежить в основі всіх фотокаталітичних процесів, незалежно від типу забрудника або конкретного каталізатора.

Особливо важливим чинником є перенесення електронів на поверхню каталізатора. Якщо електрон не встигає взаємодіяти з киснем і рекомбінує з діркою, ефективність процесу знижується. Тому оптимальний фотокаталізатор характеризується низькою швидкістю рекомбінації, високою мобільністю електронів та великою площею активної поверхні.

На практиці найбільш ефективними виявляються наноматеріали TiO_2 та ZnO з розмірами частинок менше ніж 50 нм. Зменшення розміру частинок збільшує співвідношення площі поверхні до об'єму, що підвищує кількість доступних активних центрів.

1.6.2 Фактори, що впливають на фотокаталітичну активність

Ефективність фотокаталітичної деградації залежить не лише від енергетичної структури напівпровідника, але й від внутрішніх процесів перенесення заряду, характеру поверхневих дефектів, рівня сорбції забрудника та доступності активних центрів. Одним із ключових процесів, який визначає

загальну продуктивність фотокаталітичної системи, є рекомбінація електронів і дірок. Рекомбінація може відбуватися з різною швидкістю залежно від кристалічної структури, концентрації дефектів, температури та морфології частинок. Чим швидше електрон і дірка зливаються, тим менше активних частинок беруть участь у формуванні радикалів $\cdot\text{OH}$ і $\text{O}_2\cdot^-$, що знижує ефективність деградації фармацевтичних сполук.

Рекомбінація може бути об'ємною або поверхневою [66]. Об'ємна рекомбінація відбувається всередині кристалу, зазвичай у випадках, коли матеріал має надмірну кількість структурних дефектів, таких як вакансії кисню, міжвузлові атоми або домішкові центри, що утримують електрони. Поверхнева рекомбінація відбувається на межі каталізатор–розчин і є характерною для матеріалів з низькою рухливістю заряду. Обидві форми рекомбінації є небажаними, оскільки призводять до втрати фотогенерованої енергії.

Фази TiO_2 – анатаз, рутил та брукіт – відрізняються за кристалічною структурою, що впливає на їх фотокаталітичну активність. Анатаз є найбільш активною фазою через оптимальне поєднання ширини забороненої зони, високої рухливості електронів та низької швидкості рекомбінації. Рутил має нижчу фотокаталітичну активність через більш високу швидкість рекомбінації, проте рутілові частинки ефективно поглинають видиме світло і здатні збільшувати робочий спектр каталізатора. Брукіт є рідкісною фазою, яка має проміжні характеристики, проте у природі він зустрічається значно рідше, тому його практичне застосування обмежене.

У випадку ZnO основним фактором, що обмежує його використання, є схильність до фотокорозії та розчинення у кислому середовищі. Однак ZnO демонструє дуже високий квантовий вихід радикалів завдяки прямому зонному переходу та здатності генерувати електрони і дірки з високою ефективністю. Тому ZnO часто застосовується в системах, де необхідна максимальна генерація активних форм кисню. Порівняння фотокаталітичних властивостей наведено в таблиці 1.8.

Таблиця 1.8 – Порівняння фотокаталітичних властивостей фаз TiO₂ та ZnO

Матеріал / фаза	Кристалічна структура	Швидкість рекомбінації	Рухливість електронів	Фотостабільність	Загальна активність
TiO ₂ (анатаз)	Тетрагональна	Низька	Висока	Висока	Висока
TiO ₂ (рутил)	Тетрагональна	Висока	Середня	Висока	Середня
TiO ₂ (брукіт)	Орторомбічна	Середня	Середня	Середня	Середня
ZnO	Гексагональна	Низька	Дуже висока	Середня	Дуже висока

Фотокаталітичний процес визначається взаємодією трьох ключових факторів: правильним збудженням напівпровідника світлом, тривалим життям електронно–діркових пар та ефективною взаємодією цих частинок із водою, киснем та органічними молекулами. Якщо один із цих етапів порушується, фотокаталітична активність різко падає. Наприклад, якщо світловий потік є слабким або спектр не відповідає ширині забороненої зони, процес збудження не відбуватиметься [67]. Якщо ж у матеріалі багато дефектів, електрони швидко рекомбінують з дірками і не встигають відновити кисень. Якщо поверхня каталізатора пасивована домішками, взаємодія з водою та киснем ускладнюється, і радикали утворюються у менших кількостях.

Одним із найважливіших аспектів фотокаталізу є утворення поверхневих дефектів, які можуть як активізувати, так і пригнічувати процес. Вакансії кисню в TiO₂ та ZnO можуть діяти як пастки для електронів, що зменшує ймовірність рекомбінації та збільшує час життя фотогенерованих електронів. Проте надлишок дефектів призводить до утворення глибоких енергетичних рівнів, на яких електрони швидко рекомбінують з дірками. Тому оптимальна концентрація дефектів є критично важливою для підвищення фотокаталітичної активності.

Також важливим фактором є сорбція органічних молекул на поверхні каталізатора. Більшість фармацевтичних сполук адсорбується через π–π–взаємодії, водневі зв'язки або електростатичні сили. Ефективність деградації значною мірою залежить від того, наскільки добре молекула наблизилася до

поверхні, де утворюються радикали. Тому матеріали з високою питомою поверхнею, наноструктури, мезопористі оксиди та нанотрубки демонструють значно вищу активність.

Формування радикальних частинок у процесі фотокаталізу залежить від концентрації кисню, рН середовища та кількості гідроксид-іонів. Дірки у валентній зоні окиснюють не лише воду, але й аніони OH^- , тому у лужному середовищі утворення радикалів є інтенсивнішим. У нейтральному та слабкокислому середовищі реакція можливого окиснення проходить повільніше через нижчу концентрацію гідроксид-іонів [68]. Кисень відіграє вирішальну роль як акцептор електронів. Якщо концентрація розчиненого кисню є недостатньою, електрони рекомбінують із дірками замість взаємодії з O_2 , що різко знижує ефективність фотокаталізу.

Тому оптимальний фотокаталітичний процес вимагає збалансованих параметрів середовища, які наведені в таблиці 1.9.

Таблиця 1.9 – Основні чинники, що визначають ефективність фотокаталітичної деградації

Чинник	Механізм впливу	Оптимальний діапазон	Вплив на активність
Концентрація каталізатора	Забезпечує кількість активних центрів	0,1–1,0 г/л	Нелінійний, при надлишку знижується через світлове екранування
рН середовища	Визначає заряд поверхні та кількість OH^-	6–9	Впливає на сорбцію та утворення $\cdot\text{OH}$
Інтенсивність УФ	Визначає кількість e^-/h^+ пар	Пропорційна до світла	Зростає лінійно до насичення
Концентрація кисню	Акцептор електронів	Максимальна аерація	Знижує рекомбінацію
Домішки у воді	Впливають на поверхню та сорбцію	Мінімальні	Гумати та колоїди інгібують процес

Усі ці аспекти формують фундаментальні основи фотокаталітичної деградації. Вони пояснюють, чому процес є чутливим до умов реакції та

структури каталізатора, але водночас універсальним щодо широкого спектра органічних забрудників. Саме врахування цих факторів у сукупності дозволяє оптимізувати процес і досягти максимальної швидкості деградації фармацевтичних сполук.

Ефективність фотокаталітичної деградації фармацевтичних сполук значною мірою визначається умовами проведення процесу, структурними властивостями каталізатора, характером середовища та параметрами освітлення. Кожен із цих чинників впливає на швидкість генерації електронно–діркових пар, розподіл активних частинок між реакційними шляхами, тривалість їх життя, сорбцію органічних молекул і утворення радикалів $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot$ та $\text{HO}_2\cdot$. Зміна будь–якого з параметрів може як стимулювати процес фотокаталітичної деградації, так і суттєво його інгібувати. Тому підбір оптимальних умов є ключовим етапом при створенні ефективних технологій очищення води.

Одним із найважливіших параметрів є рН середовища [69]. Поверхня напівпровідників, таких як TiO_2 або ZnO , містить гідроксильні групи, що можуть протонуватися або депротонуватися залежно від рН, змінюючи заряд поверхні. Для TiO_2 ізоелектрична точка становить приблизно рН 6,2, тоді як для ZnO – близько рН 9. Це означає, що у кислому середовищі частинки TiO_2 мають позитивний заряд, тоді як у лужному – негативний. Заряд поверхні визначає ефективність сорбції забрудників. Наприклад, аніонні фармацевтичні сполуки, такі як саліцилати, краще адсорбуються у кислому середовищі, тоді як катіонні речовини, такі як флуоксетин, ефективніше затримуються у лужному. Крім цього, концентрація OH^- і H^+ у розчині суттєво впливає на утворення гідроксильних радикалів. Дірки у валентній зоні окиснюють воду або гідроксид–іони, тому у лужному середовищі радикальна продуктивність є вищою:



Водночас надмірно високий рН може призвести до дестабілізації ZnO через його розчинення у кислому та слабкому кислому середовищі. Тому для більшості фотокаталітичних систем оптимальний діапазон рН становить 6–9.

Концентрація каталізатора є іншим критично важливим параметром. Зі збільшенням концентрації зростає кількість активних центрів на поверхні, що підвищує швидкість деградації. Проте надмірна концентрація каталізатора викликає ефект світлового екранування, коли частинки, що перебувають у верхньому шарі суспензії, поглинають більшу частину світла, не дозволяючи йому проникати у глибші шари. У результаті фотокаталітична активність падає, незважаючи на більшу кількість каталізатора. Тому залежність між концентрацією каталізатора і швидкістю процесу є нелінійною. У більшості досліджень оптимальним вважається діапазон 0,1–1,0 г/л, залежно від розміру частинок і типу каталізатора.

Структурні властивості каталізатора також суттєво визначають активність. Наночастинки із розмірами менш ніж 20–50 нм забезпечують значно більшу площу поверхні, ніж мікрометрові частинки, що збільшує кількість активних центрів. Мезопористі структури з упорядкованими порами діаметром 2–50 нм сприяють більш ефективній сорбції фармацевтичних сполук і кращій доступності реакційних місць. Важливу роль відіграє також морфологія частинок: нанотрубки TiO_2 мають вищу рухливість електронів і меншу швидкість рекомбінації, ніж сферичні частинки; наностержні ZnO забезпечують більш ефективно поглинання світла, ніж зернисті форми [70]. Наявність дефектів у структурі, таких як вакансії кисню, відіграє подвійну роль. Помірна кількість дефектів сприяє пастці електронів, знижуючи рекомбінацію та збільшуючи тривалість життя електронно–діркових пар. Проте надлишок дефектів може створювати глибокі рекомбінаційні центри та знижувати ефективність процесу.

Інтенсивність і спектр світла визначають кількість фотогенерованих електронів і дірок [71]. Для TiO_2 у фазі анатазу та ZnO потрібне випромінювання з довжиною хвилі нижче 387 нм та 375 нм відповідно. Достатньо невеликої затримки у спектрі або зниження енергії фотонів, щоб процес збудження не відбувався [72]. Інтенсивність випромінювання також впливає на швидкість деградації. На початкових стадіях збільшення інтенсивності приводить до пропорційного зростання швидкості деградації. Проте після досягнення певного

порогу процес переходить у режим насичення, коли подальше збільшення світлового потоку не призводить до суттєвого підвищення швидкості реакції через обмеження перенесення заряду або рекомбінаційні процеси [73].

Концентрація розчиненого кисню сильно впливає на фотокаталітичну активність, оскільки кисень є основним акцептором електронів у зоні провідності. Якщо концентрація кисню є недостатньою, електрони рекомбінують із дірками, знижуючи продуктивність процесу. Аерація або подача повітря значно підвищує ефективність деградації фармацевтичних сполук. Супероксид-аніон радикал, що утворюється внаслідок взаємодії електронів із киснем, є важливим проміжним продуктом:



Цей ланцюг реакцій формує додаткові гідроксильні радикали, тому забезпечення достатньої кількості кисню є критичним для інтенсифікації процесу.

Домішки у воді є суттєвим фактором інгібування фотокаталітичного процесу [74]. Природна органічна речовина, гумінові речовини, колоїдні частинки та йони важких металів можуть пасивувати поверхню каталізатора, блокувати активні центри або конкурувати з фармацевтичними сполуками за радикали $\cdot\text{OH}$. Присутність карбонатів або бікарбонатів знижує ефективність процесу, оскільки вони реагують з $\cdot\text{OH}$, утворюючи менш реакційноздатні радикали $\text{CO}_3^{\cdot -}$ [75]. Хлориди можуть впливати на поверхневий заряд каталізатора, а нітрати здатні поглинати UV-випромінювання, зменшуючи інтенсивність фотонів (табл.1.10.).

Сукупний вплив цих чинників формує загальну кінетику та ефективність фотокаталітичної деградації [76]. Оптимізація умов сприяє досягненню максимальної швидкості руйнування фармацевтичних сполук. Саме тому при практичному впровадженні фотокаталітичних систем необхідно враховувати як

характеристики каталізатора, так і параметри середовища, щоб забезпечити стабільну та відтворювану роботу процесу.

Таблиця 1.10 – Узагальнений вплив факторів на фотокаталітичну деградацію фармацевтичних сполук

Фактор	Оптимальні умови	Механізм впливу	Наслідок відхилення
pH	6–9	Визначає заряд поверхні та кількість OH^-	Інгібування або розчинення ZnO
Концентрація каталізатора	0,1–1,0 г/л	Забезпечує активні центри	Екранування світла при надлишку
Інтенсивність УФ	Лінійне зростання до порогу	Збільшує генерацію e^-/h^+	Насичення та рекомбінація
Кисень	Підвищена аерація	Акцептор e^- , утворення $\text{O}_2^{\cdot-}$	Різка падіння активності
Домішки	Мінімальні	Конкурентні реакції	Зниження утворення $\cdot\text{OH}$
Морфологія	Наночастинки, мезопори	Збільшує площу поверхні	Повільна дифузія у великих частинках
Дефекти	Помірна кількість	Пастки для e^-	Інтенсивна рекомбінація при надлишку

Таким чином, фотокаталітична деградація фармацевтичних речовин у водних середовищах є складним багатофакторним процесом, ефективність якого залежить від синергетичної взаємодії властивостей напівпровідника, параметрів освітлення, хімічного складу води та морфологічних характеристик каталізатора. Правильне налаштування цих параметрів дозволяє досягти високого рівня мінералізації і робить фотокаталітичні технології одним із найперспективніших методів сучасної очистки води [77].

РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Об'єкти дослідження

Об'єктами дослідження є водні системи, що містять модельні забрудники фармацевтичного походження – парацетамол ($C_8H_9NO_2$) та диклофенак натрію ($C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$), а також фотокаталітичні оксидні матеріали ZnO та TiO_2 , які застосовуються для окисного руйнування цих сполук під дією ультрафіолетового випромінювання. Вибір цих двох фармацевтичних речовин обумовлений їхнім широким застосуванням, високими рівнями виявлення у стічних і природних водах, а також суттєвою різницею у хімічній природі, що дозволяє порівнювати фотокаталітичну активність за різних умов.

Парацетамол належить до групи фенольних анальгетиків і характеризується високою розчинністю у воді, наявністю гідроксильної та амідної груп, що визначає його реакційну здатність у процесах радикального окиснення [78]. Диклофенак натрію є представником нестероїдних протизапальних засобів, має ароматичну структуру з двома атомами хлору, що забезпечує високу стабільність молекули та значну стійкість до біологічної та хімічної деградації. Саме тому порівняння кінетики деградації цих двох сполук дозволяє оцінити універсальність фотокаталітичного методу та визначити оптимальні умови для руйнування органічних забрудників різної будови.

Фотокаталізатори ZnO та TiO_2 обрані завдяки їхній здатності генерувати електронно–діркові пари та активні форми кисню при опроміненні ультрафіолетовим світлом [79]. Їх застосування дозволяє глибоко мінералізувати фармацевтичні сполуки без утворення токсичних хлорорганічних або азотовмісних побічних продуктів, як це може відбуватися під час хлорування або озонування. Таким чином, об'єкти дослідження охоплюють модельні водні середовища з парацетамолом і диклофенаком, а також твердофазні наноструктуровані каталізатори TiO_2 (анатаз/рутил) і ZnO.

2.1.1 Водні середовища

У роботі використовували модельні водні розчини, що містять парацетамол і диклофенак у концентраціях, характерних для стічних вод та природних водних екосистем. Водні середовища готували на основі очищеної води відповідно до ISO 3696:2003 (таб. 2.1).

Таблиця 2.1 – Параметри модельного водного середовища

Показник	Демінералізована вода
Загальна жорсткість, ммоль/дм ³	< 0,1
pH робочий діапазон	4–10
Питомна електропровідність, мкСм/см	< 1
ТОС, мг/дм ³	< 0,5
Температура, °С	20–25

Фізико–хімічні властивості парацетамолу та диклофенаку представлені у вигляді таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Фізико–хімічні властивості парацетамолу та диклофенаку

Показник	Парацетамол	Диклофенак
Хімічна формула	C ₈ H ₉ NO ₂	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂
Молекулярна маса	151,16	296,15
λ _{макс} поглинання, нм	243, 275	276
Початкова концентрація, мг/дм ³	5–20	2–10
Іонізація у воді	Слабка	Висока (аніон)
Стійкість до окиснення	Середня	Висока
Галогени у структурі	Немає	2 × Cl

Поверхнева поведінка молекул при різних pH. pH розчину визначає заряд органічних молекул:

Парацетамол: при pH 6–8 – нейтральна форма; при pH > 9 – часткова дисоціація.

Диклофенак: при pH 5–10 – стабільна аніонна форма (RCOO⁻); при pH < 4 – протонувана слабкодисоційована форма.

Ці властивості визначають механізм їх адсорбції на поверхні фотокаталізаторів (табл.2.3.).

Таблиця 2.3 – Спектри поглинання

Парацетамол:		Диклофенак:	
λ , нм	A (абсорбція)	λ , нм	A (абсорбція)
220	0,12	240	0,18
240	0,35	260	0,4
243	0,52	276	0,57
260	0,41	300	0,33
275	0,63		
300	0,18		

У дослідженнях фотокаталітичної деградації фармацевтичних сполук однією з ключових аналітичних процедур є реєстрація спектра поглинання (табл. 2.3.), що дозволяють оцінити оптичні властивості досліджуваних органічних речовин та відстежувати зміни їх концентрації під час фотохімічного окиснення. Спектральні криві, отримані методом UV–Vis спектрофотометрії, мають фундаментальне значення як для правильної організації експерименту, так і для інтерпретації результатів, оскільки кожна органічна молекула характеризується специфічним спектром поглинання, що являє собою сукупність максимумів і мінімумів абсорбції при певних довжинах хвиль.

Парацетамол та диклофенак, які розглядаються у даній роботі як модельні фармацевтичні забрудники, мають характерні спектри поглинання, що дозволяють однозначно ідентифікувати ці сполуки у водному середовищі. Парацетамол демонструє два виражених максимуми поглинання в ультрафіолетовій області – поблизу 243 та 275 нм, що відповідає переходам у фенольному та амідному фрагментах молекули. Диклофенак натрію характеризується інтенсивним максимумом при 276 нм, обумовленим електронними переходами в ароматичній структурі з двома атомами хлору [80]. Завдяки наявності цих максимумів можна визначити, чи присутня у розчині саме досліджувана речовина, а також оцінити чистоту робочих розчинів та відсутність сторонніх домішок, здатних впливати на результат.

Реєстрація спектра поглинання є необхідною для вибору оптимальної довжини хвилі, на якій проводяться подальші кількісні вимірювання концентрації [81]. Оскільки визначення концентрації у фотокаталітичних

дослідженнях здійснюється на основі закону Бугера–Ламберта–Бера, точність вимірювання залежить від правильного вибору такої довжини хвилі, де абсорбція є максимальною і лінійно залежить від концентрації. Актуальність спектрального аналізу зростає, оскільки у фотокаталітичних системах можуть утворюватися нові проміжні продукти з власними спектрами поглинання, що потенційно накладаються на спектр вихідної речовини. Наявність повної спектральної характеристики дозволяє впевнено відокремити основні піки від піків продуктів трансформації.

Під час фотокаталітичної деградації спектральні криві використовуються для аналізу зміни абсорбції у часі [82]. Зменшення інтенсивності основного піка, що відповідає досліджуваній речовині, свідчить про зниження її концентрації, тоді як поява нових піків або плечей може бути ознакою утворення проміжних продуктів окиснення. Таким чином, спектральні вимірювання дозволяють не лише визначати швидкість деградації парацетамолу або диклофенаку, але й частково відтворювати хід реакції, а в окремих випадках і робити висновки щодо механізму процесу [83]. Порівняння спектрів при різних значеннях рН, концентраціях каталізатора та інтенсивності опромінення дає можливість простежити вплив цих факторів на фотокаталітичну активність системи.

Спектрофотометрія відіграє ключову роль і у визначенні ступеня мінералізації органічних забрудників [84]. Зникнення характерних піків парацетамолу або диклофенаку свідчить про повне руйнування їх структурних фрагментів, тоді як наявність залишкових піків означає утворення частково деградованих проміжних сполук. Саме тому спектральні криві є одним із головних критеріїв оцінки ефективності фотокаталітичного процесу та підтвердження загальної тенденції до мінералізації.

Оскільки фотокаталітичні процеси супроводжуються зміною електронної структури речовин, а дослідник часто має справу з низькими концентраціями, спектральний аналіз виступає основним інструментом моніторингу концентраційного профілю реагентів. Завдяки спектрам поглинання можливо отримувати неперервні дані про перебіг реакції, будувати кінетичні криві та

визначати константи швидкості фотокаталітичної деградації відповідно до моделі реакцій псевдопершого порядку. Таким чином, спектральні криві виконують функцію не тільки аналітичного методу, але й важливого наукового доказу, який дозволяє інтерпретувати отримані результати та підтвердити валідність хімічної моделі процесу.

Фотокаталітичні властивості оксидних матеріалів є визначальними для ефективності процесу мінералізації фармацевтичних забрудників [85]. У даному дослідженні використано діоксид титану (TiO_2) та оксид цинку (ZnO), що проявляють стабільну фотокаталітичну активність в ультрафіолетовому діапазоні та характеризуються здатністю генерувати реактивні форми кисню. Їх вибір обумовлений хімічною інертністю, високою доступністю, відомою кінетикою фотогенерації електронно-діркових пар, а також наявністю великої кількості досліджень, що дозволяє проводити порівняння отриманих результатів із літературними даними.

Діоксид титану застосовувався у двох основних кристалічних модифікаціях – анатазі та рутилі, які суттєво відрізняються за фотокаталітичною активністю. Анатаз є найбільш реакційно здатною фазою завдяки ширині забороненої зони 3,2 eV, що відповідає поглинанню фотонів із довжиною хвилі $\lambda \approx 387$ нм. Саме ця модифікація здатна утворювати значну кількість гідроксильних радикалів ($\cdot\text{OH}$), що є ключовими окисниками у процесі фотокаталітичної деградації. Рутил, навпаки, має нижчу активність, проте характеризується вищою хімічною стабільністю, а його ширина забороненої зони 3,0 eV дозволяє поглинати більш довгохвильову частину ультрафіолетового спектра.

2.1.2 Реагенти та матеріали

Реагенти та матеріали, використані у даному дослідженні, відіграють ключову роль у формуванні коректної експериментальної системи для дослідження фотокаталітичної деградації фармацевтичних сполук. Для отримання достовірних результатів застосовували високочисті хімічні реагенти, наноструктуровані фотокаталізатори та модельні органічні забрудники з

контрольованими фізико–хімічними властивостями. Особливу увагу приділяли характеристикам поверхні каталізаторів, їх фазовому складу, енергії забороненої зони, стабільності у водному середовищі та здатності генерувати активні форми кисню при опроміненні ультрафіолетовим світлом. Оскільки основною метою дослідження є порівняння фотокаталітичної активності ZnO та TiO₂ щодо парацетамолу і диклофенаку, усі реагенти добирали таким чином, щоб забезпечити максимально відтворювані умови фотохімічних процесів. Анатаз характеризується більшою фотокаталітичною активністю завдяки ширині забороненої зони 3,2 eV, що визначає здатність до поглинання ультрафіолетового випромінювання з довжиною хвилі меншою за 387 нм. Ця модифікація має значну кількість активних центрів, що сприяє інтенсивному утворенню радикалів, зокрема ·OH. Рутил, хоча і є менш активною фазою, використано як порівняльний матеріал через його високу стабільність у водному середовищі та змінену оптичну поведінку при довжинах хвиль 350–430 нм. Такий підхід дозволив простежити вплив кристалічної структури TiO₂ на ефективність фотокаталітичного процесу.

Оксид цинку має ширину забороненої зони 3,3 eV і прямий тип зонного переходу, що забезпечує більш інтенсивне поглинання UV–випромінювання та сприяє ефективному генеруванню електронно–діркових пар [86]. Важливою особливістю ZnO є наявність структурних дефектів, таких як вакансії кисню, що зменшують швидкість рекомбінації електронів і дірок, тим самим збільшуючи ефективність фотокаталітичного процесу. Однак ZnO має нижчу стійкість до кислот через схильність до розчинення, за якого відбувається реакція:



Тому в експериментах із ZnO працювали лише в діапазоні рН 6–9.

Фотокаталізатори, які використовувалися, були наноструктурованими порошками з високою площею поверхні. Питома поверхня є критичною, оскільки саме на межі розділу фаз «каталізатор–вода» відбувається адсорбція молекул парацетамолу та диклофенаку, а також радикальні реакції. Наявність

великої кількості активних центрів адсорбції значно прискорює перебіг фотокаталітичної деградації, підвищуючи ефективність генерації $\cdot\text{OH}$ та $\text{O}_2\cdot^-$.

Важливою частиною дослідження є визначення фізико-хімічних параметрів (табл. 2.4) оксидних матеріалів, які впливають на їхню фотокаталітичну активність. Для аналізу використовували показники ширини забороненої зони, питомої поверхні ВЕТ, розміру частинок, ізоелектричної точки, морфології поверхні та здатності до поглинання електромагнітного випромінювання.

Таблиця 2.4 – Фізико-хімічні властивості TiO_2 та ZnO

Показник	TiO_2 (анатаз)	TiO_2 (рутил)
Ширина забороненої зони, eВ	3,2	3
Діаметр частинок, нм	20–30	40–60
Площа поверхні ВЕТ, $\text{m}^2/\text{г}$	55–70	10–15
Ізоелектрична точка рН	6,2	6,5
Максимум поглинання, нм	320–380	350–430
Фотостабільність	Висока	Дуже висока
Схильність до розчинення	Низька	Низька

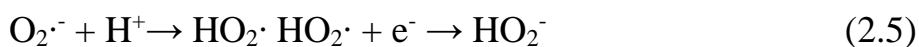
Морфологія каталізатора визначає механізм адсорбції органічних молекул та доступність активних центрів. Найбільше реакційно здатними є частинки з неоднорідною поверхнею, пористістю та наявністю дефектів кристалічної решітки, які перешкоджають електронно-дірковій рекомбінації. Каталізатори мають наступні характеристики:

- TiO_2 (анатаз) складається з майже сферичних наночастинок з пористими агломератами;
- TiO_2 (рутил) має більш щільну структуру з більшим діаметром кристалітів;
- ZnO утворює гексагональні нанострижні та нанопластики, що забезпечує більшу кількість дефектів поверхні.

Оптичні властивості каталізаторів визначають їх здатність поглинати ультрафіолетове випромінювання та формувати електронно-діркові пари. Під час опромінення світлом з енергією $h\nu \geq E_g$ відбувається:



Далі слідують реакції генерації радикалів:



Ці частинки та радикали є основними окисниками у процесах деградації парацетамолу та диклофенаку.

Кислотність розчину впливає на стабільність кристалічної структури ZnO і TiO₂, а також визначає поверхневий заряд каталізатора [87]. Поверхневий заряд є ключовим фактором у адсорбції молекул, оскільки парацетамол при рН 6–8 залишається нейтральним, а диклофенак при рН > 5 має аніонну форму.

При рН нижче 6 ZnO поступово розчиняється, що негативно впливає на стабільність системи. TiO₂ є стійкішим, однак при рН надто високому (>10) можливе утворення поверхневих комплексів, які знижують активність каталізатора. Розраховані розміри кристалітів представлені у вигляді таблиці 2.5.

Таблиця 2.5 – Розраховані розміри кристалітів за формулою Шеррера

Каталізатор	Пік (hkl)	2θ, °	β, °	β, рад	θ, °	cosθ	D, нм
TiO ₂ анатаз	-101	25,3	0,85	0,0148	12,65	0,976	9,6
ZnO	-101	36,2	0,32	0,0056	18,1	0,95	26,1

2.2 Методи дослідження

Методичні підходи, застосовані у роботі, спрямовані на комплексне вивчення процесів фотокаталітичної деградації парацетамолу та диклофенаку у водному середовищі під дією оксидних фотокаталізаторів ZnO та TiO₂. Усі методи дослідження були підібрані з метою отримання максимально повної інформації про кінетику руйнування органічних молекул, зміну їх концентрації, перебіг оптичних процесів, властивості каталізаторів та механізми утворення реактивних форм кисню під час УФ–опромінення. Комплекс застосованих експериментальних методів включав спектрофотометричні вимірювання, а також аналіз кінетичних залежностей у часовому режимі.

Усі експериментальні дослідження проводили у кварцових реакційних кюветах або фотолізних реакторах із забезпеченням стабільного УФ-опромінення, контрольованих параметрів перемішування та температури. Для підтримання постійної температури використовували циркуляційний термостат, а перемішування забезпечували магнітні мішалки зі швидкістю 400–600 об/хв. Вибір таких умов пояснюється необхідністю рівномірного розподілу фотокаталізатора у водній фазі та запобігання його седиментації, що могло б впливати на кінетику процесу.

Основним методом кількісного визначення парацетамолу та диклофенаку у водному середовищі був UV–Vis спектрофотометричний аналіз, який дозволяє точно контролювати зміну концентрації речовин під час фотокаталітичного руйнування. Вимірювання проводили на двопробеному спектрофотометрі з діапазоном роботи 190–800 нм, кварцовими кюветами товщиною 1 см та автоматичною корекцією фону. Розчини відбирали у визначені моменти часу ($t = 0; 5; 10; 20; 30; 60$ хв) та негайно фільтрували крізь мембрани 0,22 мкм, щоб усунути вплив суспендованого фотокаталізатора на оптичне поглинання.

Концентрацію речовини визначали за законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (2.6)$$

де A – оптична густина розчину, ε – молярний коефіцієнт поглинання, l – оптична довжина кювети (1 см), C – концентрація речовини.

Для парацетамолу використовували довжину хвилі $\lambda = 275$ нм, для диклофенаку – $\lambda = 276$ нм, оскільки саме на цих довжинах спостерігався максимальний пік поглинання. Встановлені максимуми поглинання дозволяють забезпечити максимальну точність визначення концентрації та достатню чутливість методу. Величину ε визначали шляхом побудови калібрувальних кривих у діапазонах концентрацій 1–30 мг/дм³, що повністю відповідає концентраціям, які досліджували у фотокаталітичних експериментах.

Для визначення кінетичних параметрів фотокаталітичного процесу використовували модель реакції псевдопершого порядку, яка добре описує

поведінку органічних сполук у гетерогенних фотокаталітичних системах. Кінетичне рівняння має вигляд:

$$\ln(C_0 / C_t) = k \cdot t \quad (2.7)$$

де C_0 – початкова концентрація, C_t – концентрація у момент часу t , k – константа швидкості реакції, t – час опромінення.

З використанням експериментальних даних будували графічну залежність $\ln(C_0/C_t)$ від часу, а значення k визначали як тангенс кута нахилу прямої. Такий підхід дозволив порівняти швидкість деградації парацетамолу та диклофенаку на різних каталізаторах, а також оцінити вплив кислотності середовища, концентрації каталізатора та інтенсивності опромінення на фотокаталітичну ефективність.

Особливістю кінетичного аналізу фотокаталітичних реакцій є те, що початкова ділянка ($t < 5$ хв) відображає переважно процеси поверхневої адсорбції, а не хімічної деградації. Це враховували, виключаючи перших кілька точок з розрахунків або проводячи попередню стадію сорбційної рівноваги (5 хв у темряві) до початку опромінення.

Параметр рН відіграє вирішальну роль у поведінці як органічних молекул, так і оксидних фотокаталізаторів. Вимірювання рН проводили потенціометричним методом за допомогою комбінованого скляного електрода, відкаліброваного буферними розчинами рН 4,00; 7,00 та 10,00. Величину рН контролювали як до початку експерименту, так і після його завершення, оскільки під час фотокаталітичної деградації можуть утворюватися іони H^+ або продукти, здатні змінювати кислотність середовища.

У випадку ZnO контроль рН був особливо важливим через можливість його часткового розчинення при рН < 6. Наявність розчинених іонів Zn^{2+} відстежували за допомогою тестових спектрофотометричних вимірювань, що дозволяло контролювати стабільність каталізатора.

Усі спектрофотометричні вимірювання проводили на двопробеновому спектрофотометрі Shimadzu UV-1800 (Японія) з діапазоном реєстрації 190–1100 нм. Вимірювання проводили у кварцових кюветах оптичною довжиною 1 см та

робочим об'ємом 2 мл. Вибір саме кварцових кювет пояснюється тим, що вони пропускають ультрафіолетове світло до 190 нм, тоді як скляні кювети непридатні для досліджень у цьому діапазоні [89]. Спектрофотометр попередньо калібрували нульовим розчином (очищена вода), після чого проводили вимірювання поглинання модельних розчинів парацетамолу та диклофенаку у діапазоні хвиль 200–400 нм. Кожне вимірювання повторювали тричі, а середнє значення використовували для побудови кінетичних кривих.

Спектри поглинання парацетамолу та диклофенаку мають характерні максимуми, що дозволяють точно визначати концентрацію цих речовин під час фотокаталітичного процесу. Для парацетамолу два основні максимуми спостерігаються при 243 та 275 нм, тоді як для диклофенаку типовий максимум поглинання розташований при 276 нм. Вибір довжини хвилі для подальших кількісних вимірювань здійснювали відповідно до найбільш інтенсивного піку, оскільки саме у цій точці отримується найвища чутливість методу. Таким чином, поглинання парацетамолу вимірювали при $\lambda = 275$ нм, а диклофенаку – при $\lambda = 276$ нм.

Кількісне визначення концентрації здійснювали за законом Бугера–Ламберта–Бера. Для визначення ϵ будували калібрувальні графіки, використовуючи серію стандартних розчинів концентрацією 1–30 мг/дм³. Графічна залежність мала лінійний характер, що підтверджувало можливість використання закону Бера для подальших кінетичних вимірювань. Для парацетамолу молярний коефіцієнт поглинання ϵ складав $1,28 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹, тоді як для диклофенаку – $1,95 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

Для побудови кінетичних залежностей концентрацію C_t у кожний момент часу t визначали за вимірними значеннями A_t та калібрувальною функцією. Оскільки фотокаталітичні реакції парацетамолу і диклофенаку в гетерогенних системах ZnO/ TiO₂ добре описуються моделлю псевдопершого порядку, використовували кінетичне рівняння. Це дозволило порівняти ефективність ZnO та TiO₂ при різних умовах, визначити оптимальні параметри процесу та встановити вплив кислотності на фотокаталітичну активність.

Особливістю спектрофотометричних досліджень у гетерогенній фотокаталітичній системі є вплив твердих частинок каталізатора на оптичне поглинання [90]. Наявність суспендованих частинок може спотворювати результати через розсіювання світла, тому перед кожним вимірюванням проби проходили фільтрацію через мембранні фільтри з розміром пор 0,22 мкм або короткочасне центрифугування при 5000 об/хв. Такий підхід забезпечував відсутність каталізатора у кюветі та мінімізував похибку вимірювань. Оскільки продукти деградації можуть мати власні спектри поглинання, для контролю можливого перекриття застосовували повний запис спектральних кривих у діапазоні 200–400 нм на окремих стадіях процесу.

Зміна спектральної кривої в часі дозволяє простежити не лише зменшення концентрації вихідної сполуки, але й можливе утворення проміжних продуктів, що мають характерні піки поглинання. Під час деградації парацетамолу інколи спостерігалось висунення невеликого піку поблизу 245 нм, що відповідає утворенню проміжних фенольних структур. У випадку диклофенаку в зоні 260–300 нм іноді реєстрували слабкі піки, пов'язані з проміжними хлорфенольними структурними фрагментами. Проте ці піки мали низьку інтенсивність і не впливали на коректність визначення загальної кінетики.

Для забезпечення високої відтворюваності результатів спектрофотометр контролювали щоденно за допомогою стандартних калібраційних розчинів. Температуру під час вимірювань підтримували на рівні 25 ± 1 °C, оскільки зміна температури може впливати на молярний коефіцієнт поглинання. Додатковим елементом контролю була оцінка лінійності калібрувальної кривої при кожній новій серії вимірювань, що дозволяло враховувати можливі зміни характеристик лампи або оптичної системи прилад.

Отримані спектрофотометричні дані становили основу для подальшого кінетичного аналізу. З використанням концентраційних залежностей будували графіки зміни C_t , A_t та $\ln(C_0 / C_t)$ у часі. Саме спектрофотометричний метод надавав можливість простежити повний профіль деградації, оцінити швидкість початкової стадії, виявити плато деградації та визначити період напіврозпаду

сполуки. Порівняння кінетичних кривих для ZnO та TiO₂ дозволило встановити характерні відмінності у фотокаталітичній активності цих матеріалів щодо парацетамолу та диклофенаку, а також підтвердило ключову роль поверхневого заряду й морфології каталізатора у процесі деградації.

Для коректності титриметричних визначень особливу увагу приділяли температурі розчинів, точності дозування титранта та правильному вибору індикаторів [91]. Усі аналізи проводили при температурі 25 °С. Допускалася варіація не більше ±0,5 °С, оскільки зміна температури може вплинути на константи комплексоутворення та результат титрування. Використовували мікробюретки з ціною поділки 0,01 мл, що забезпечувало високу точність кінцевої точки титрування.

Отримані титриметричні показники дозволяли оцінити зміну властивостей водного середовища, що супроводжує фотокаталітичний процес, а також контролювати додаткові фактори впливу, такі як мінералізація, кислотність та концентрація певних неорганічних іонів. Завдяки титриметрії вдалося встановити, що під час фотокаталітичної деградації рН розчинів парацетамолу та диклофенаку може знижуватися на 0,1–0,4 одиниці, що пояснюється утворенням кислотних проміжних продуктів. У дослідженнях із ZnO у деяких випадках спостерігали підвищення концентрації іонів Zn²⁺ на 0,05–0,2 мг/дм³, особливо при рН нижче 6, що підтверджувало часткове розчинення каталізатора.

Таким чином, титриметричні методи були важливою частиною методології дослідження, оскільки дозволяли визначити вплив хімічного складу водного середовища на перебіг фотокаталітичної деградації та забезпечували контроль усіх змін, що супроводжують реакційний процес. Дані титриметричного аналізу також були важливими для подальшої інтерпретації механізмів руйнування органічних сполук та оцінки стабільності каталізаторів під час експериментів.

Потенціометричні методи дослідження відіграють важливу роль у вивченні фотокаталітичних процесів, оскільки дозволяють оперативно та з високою точністю визначати кислотність, електрохімічні властивості водного середовища, спектр активних іонів та динаміку зміни хімічного стану системи в

процесі опромінення [92]. Під час фотокаталітичної деградації парацетамолу та диклофенаку у водному середовищі оксидними каталізаторами ZnO та TiO₂ відбувається утворення численних проміжних продуктів, зміна кількості іонів H⁺, OH⁻, а також формування реакційно здатних радикальних частинок, що впливають на електрохімічні параметри системи. Тому потенціометричний аналіз є невід'ємним елементом методології даної роботи та дозволяє забезпечити контроль за перебігом процесів у реальному часі.

У межах даного дослідження потенціометричним методом визначали рН середовища, окисно-відновний потенціал (ОВП), активність іонів водню та зміни потенціалу на електроді в залежності від умов фотокаталітичного процесу. Всі вимірювання проводили за допомогою комбінованого скляного електрода, під'єданого до лабораторного рН-метра з автоматичною температурною компенсацією. Вибір такого обладнання забезпечував високу точність у діапазоні рН 2–12 та дозволяв реєструвати найменші відхилення, які виникали під час фотохімічних реакцій.

Перед початком серії експериментів кожен електрод калібрували за стандартними буферними розчинами з рН 4,00, 7,00 та 10,00. Калібрування проводили щоденно, оскільки фотокаталітичні експерименти пов'язані з УФ-опроміненням, а це може впливати на точність вимірювань за рахунок нагрівання та зміни складу водного середовища. Внаслідок опромінення розчинів спостерігалось зниження рН на 0,1–0,4 одиниці внаслідок утворення проміжних кислотних продуктів. Це характерно для деградації парацетамолу, під час якої можливе утворення хінонімінових і фенольних структур, а також для деградації диклофенаку, в процесі якої можуть утворюватися ароматичні кислоти.

Зміни рН відіграють важливу роль у фотокаталітичних процесах, оскільки визначають заряд поверхні каталізатора та ступінь адсорбції органічних молекул. Для TiO₂ ізоелектрична точка становить близько 6,2, тому при значеннях рН нижче цього порогу поверхня каталізатора є позитивно зарядженою, а при більш високих значеннях – негативною. Це впливає на взаємодію з молекулами диклофенаку, які при рН вище 5 існують у формі аніонів

RCOO⁻. Потенціометричний контроль дозволяв фіксувати навіть незначні зміни рН, що впливало на адсорбційний баланс між каталізатором та органічною речовиною, а отже, і на швидкість фотокаталітичної деградації.

У дослідах із ZnO контроль рН мав особливе значення, оскільки цей матеріал нестійкий у кислому середовищі. При рН 6 і нижче можливе часткове розчинення ZnO за рівнянням:



Поява іонів Zn²⁺ у розчині впливала на загальну мінералізацію та могла спотворювати хід фотокаталітичного процесу, оскільки часткова втрата каталізатора зменшувала кількість активних центрів реакції. Потенціометричний контроль дозволяв визначити моменти, коли реакційна система переходила у діапазон кислотності, небезпечний для стабільності ZnO, та забезпечував можливість своєчасної корекції параметрів експерименту.

Окрім контролю кислотності, потенціометричні методи використовували для визначення окисно-відновного потенціалу (ОВП), що є важливим інформативним параметром фотокаталітичної системи. Фотокаталітичні процеси пов'язані з генерацією електронів, дірок та активних радикальних частинок, таких як ·OH, O₂^{·-} та HO₂[·]. Окисно-відновний потенціал дозволяв відстежувати зміну електронної активності системи та фактично оцінював здатність розчину до окиснення органічних сполук. У початковий момент ОВП становив 220–300 мВ, тоді як під час УФ-опромінення він зростав до 320–450 мВ у системах з TiO₂ та 350–500 мВ у системах з ZnO. Це свідчило про збільшення концентрації реактивних форм кисню, що й забезпечували перебіг фотокаталітичного процесу.

Окисно-відновний потенціал також дозволяв оцінити різницю між системами TiO₂ та ZnO у різних умовах. ZnO демонстрував більш виражене зростання ОВП на початковій стадії реакції, що пояснюється швидкою генерацією електронно-діркових пар завдяки прямому зонному переходу. TiO₂, навпаки, забезпечував більш стабільний рівень ОВП протягом усього

експерименту, що узгоджується з його добре відомою високою фотостабільністю.

Потенціометричний метод також дозволяв оцінити зміни електропровідності розчину, хоча це вимірювання проводили додатково за необхідності. Електропровідність системи зростала у випадках утворення іонних продуктів деградації парацетамолу та диклофенаку. Для парацетамолу таке зростання могло бути пов'язане з утворенням амінокислотних структур, а для диклофенаку – з утворенням карбоксилатних аніонів.

Для підвищення точності потенціометричних вимірювань важливим етапом було забезпечення термостатування розчинів. Усі вимірювання проводили при температурі 25 ± 1 °C, оскільки зміна температури на кожен градус може призводити до зміни рН на 0,01–0,03 одиниці, що є суттєвим у порівнянні з динамікою рН під час фотокаталітичного процесу.

Дані потенціометричного аналізу використовували для інтерпретації отриманих кінетичних залежностей та пояснення відмінностей у поведінці парацетамолу та диклофенаку в різних умовах. Виявлено, що у системах з TiO_2 зниження рН сприяло прискоренню деградації диклофенаку, тоді як для парацетамолу вплив рН був менш вираженим. У системах з ZnO оптимальний діапазон кислотності знаходився у межах 6–8, що забезпечувало максимальну стабільність каталізатора та достатню інтенсивність генерації радикалів.

Таким чином, потенціометричні методи дослідження забезпечили комплексне бачення перебігу фотокаталітичних процесів, дозволили контролювати електрохімічні параметри системи та забезпечили основу для інтерпретації механізмів деградації органічних сполук у водному середовищі.

Методика проведення фотокаталітичного експерименту включає комплекс операцій, спрямованих на створення контрольованих умов, у яких можливо відтворити процес деградації парацетамолу та диклофенаку під дією оксидних фотокаталізаторів ZnO та TiO_2 . Надійність експериментальних даних залежить від точності підготовки модельних розчинів, правильного добору концентрацій каталізаторів, стабільності інтенсивності опромінення, контролю температури та

перемішування, а також від своєчасного відбору проб на різних стадіях реакції. Особливо важливим є забезпечення однорідного розподілу каталізатора у водному середовищі та запобігання його седиментації, оскільки це впливає на ефективність поглинання світла та, відповідно, на генерацію електронно-діркових пар.

Фотокаталізатор додавали до розчину у твердій формі. Для TiO_2 та ZnO концентрація каталізатора знаходилася в межах $0,1\text{--}1,0$ г/дм³. Вибір діапазону зумовлений тим, що при зниженні концентрації нижче $0,1$ г/дм³ кількість активних центрів є недостатньою для формування значної кількості гідроксильних радикалів, тоді як при концентрації вище $1,0$ г/дм³ спостерігається надмірне розсіювання світла, що зменшує ефективність опромінення та може спричинити агрегацію частинок.

Отриманий суспензійний розчин переносили у фотолізний реактор – кварцову циліндричну кювету об'ємом 100 мл, яка має високу прозорість в області ультрафіолетового спектра. Вибір кварцу був критично важливим, адже скло поглинає значну частину УФ-випромінювання зі спектральним діапазоном $\lambda < 340$ нм, що унеможливило б збудження електронів TiO_2 та ZnO . Реактор встановлювали у тримач із вертикальним розташуванням лампи або у спеціальну фотохімічну установку, що забезпечувала рівномірне опромінення всього об'єму розчину.

Джерелом світла слугувала ртутна УФ-лампа Philips HPA 150 W потужністю 150 Вт із домінуючим випромінюванням у діапазоні 254–365 нм. Саме цей діапазон є ефективним для збудження електронів у TiO_2 ($E_g = 3,2$ еВ) та ZnO ($E_g = 3,3$ еВ). Інтенсивність світлового потоку контролювали радіометром, а її значення становило $1,2\text{--}1,5$ мВт/см² на поверхні реактора. Зменшення інтенсивності нижче $1,0$ мВт/см² призводило до суттєвого зниження швидкості генерації електронно-діркових пар і зниження загальної продуктивності реакції. Перегрів лампи контролювався за допомогою охолоджувальної оболонки, яка підтримувала стабільний тепловий режим роботи.

Стабільність температури є одним із критичних факторів відтворюваності фотокаталітичних досліджень. Під час опромінення температура може підвищуватися на 3–6 °С. Для підтримання температури 25 ± 1 °С реактор поміщали у водяну баню з циркуляцією теплоносія. Температуру контролювали цифровим термометром з точністю до 0,1 °С. Завдяки термостатуванню вдавалося уникати впливу температурних флуктуацій на кінетику деградації органічних речовин, адже температура впливає на константу швидкості реакції та ефективність генерації радикальних частинок.

Перемішування водної суспензії здійснювали магнітною мішалкою, встановленою під реактором. Швидкість перемішування становила 400–600 об/хв, що забезпечувало рівномірну суспензію каталізатора та запобігало осіданню частинок. У випадку використання ZnO перемішування було особливо важливим, оскільки цей матеріал має тенденцію до швидкої седиментації через більшу густину порівняно з водою. Рівномірний рух води забезпечував однакове опромінення частинок та сприяв стабільності реакції.

Після встановлення всіх параметрів експеримент починався зі стадії темної адсорбції, яка тривала 5 хвилин. У цей час реактор переміщувався, але лампа була вимкнена. Це дозволяло оцінити ступінь попередньої адсорбції органічних сполук на поверхні фотокаталізатора. У більшості випадків парацетамол проявляв помірну адсорбцію (5–12 %), тоді як диклофенак демонстрував високу схильність до адсорбції на TiO_2 при рН нижче 6, що пояснюється електростатичною взаємодією між аніонами диклофенаку та позитивно зарядженою поверхнею каталізатора.

Після завершення адсорбційної стадії вмикали УФ–лампу і фіксували час початку фотокаталітичної реакції. Проби відбирали кожні 5–10 хвилин залежно від типу каталізатора та параметрів експерименту. Відібраний об'єм становив 2–4 мл, після чого пробу негайно фільтрували через мембрани з розміром пор 0,22 мкм. Це дозволяло повністю видалити тверді частинки каталізатора, які можуть спричинити розсіювання світла під час спектрофотометричних вимірювань, та забезпечувало чистоту аналітичного сигналу.

Кожна проба піддавалася спектрофотометричному аналізу при довжині хвилі 275 нм для парацетамолу та 276 нм для диклофенаку. Зміна оптичної густини дозволяла визначати концентрацію C_t у момент часу t . На основі цих даних будували кінетичні криві та визначали константу швидкості k за рівнянням псевдопершого порядку.

Характерною особливістю проведення фотокаталітичних дослідів було також спостереження за зміною зовнішнього вигляду розчину. Під час деградації парацетамолу відбувалося поступове знебарвлення розчину, тоді як для диклофенаку інколи реєстрували появу слабкого жовтуватого відтінку, пов'язаного з утворенням проміжних хлорфенольних структур. Ці зміни не впливали на точність вимірювань, але були додатковим візуальним підтвердженням перебігу процесу.

З метою валідації методики всі експерименти повторювали триразово. Відхилення результатів не перевищували $\pm 5\%$, що свідчить про високу відтворюваність методу. Кожен параметр – рН, інтенсивність опромінення, температура, концентрація каталізатора – перевірявся перед початком серії вимірювань.

Структурний аналіз оксидних фотокаталізаторів є критично важливою частиною методології фотокаталітичних досліджень, оскільки морфологічні характеристики, фазовий склад та розмір кристалітів безпосередньо впливають на фотокаталітичну активність матеріалу [96]. Ефективність генерації електронно-діркових пар, інтенсивність утворення радикальних частинок, здатність до адсорбції органічних молекул та швидкість рекомбінації заряджених носіїв визначаються структурними параметрами каталізатора. Саме тому у даному дослідженні проводили рентгенофазовий аналіз (XRD) та сканувальну електронну мікроскопію (SEM), які є основними методами визначення структурних характеристик наноструктурованих матеріалів.

У даному дослідженні середній розмір кристалітів для TiO_2 (анатазу) становив 9,57 нм, тоді як для ZnO – 26,09 нм. Ці значення (табл. 2.6) свідчать про те, що TiO_2 має більш пористу поверхню та більшу кількість активних

центрів, які можуть брати участь у фотокаталітичному процесі. ZnO, навпаки, характеризується більшим розміром кристалітів, але значна кількість поверхневих дефектів (вакансії кисню) забезпечує його високу фотокаталітичну активність у певних умовах.

Таблиця 2.6 – Основні структурні параметри фотокаталізаторів TiO₂ та ZnO

Показник	TiO ₂ (анатаз)	TiO ₂ (рутил)	ZnO
Фазовий склад	Анатаз	Рутил	Вюрцит (гекс.)
Основний пік, 2θ	25,3° (101)	27,4° (110)	36,2° (101)
Розмір кристалітів, нм	9,57	42–55	26,09
Площина кристалічної решітки	–101	–110	–101
Тип решітки	Тетрагональна	Тетрагональна	Гексагональна
Наявність домішок	Не виявлено	Низька	Не виявлено

Результати структурного аналізу свідчать, що анатазний TiO₂ та ZnO характеризуються більш сприятливими структурними параметрами для фотокаталітичного застосування, зокрема меншою величиною кристалітів і високою фазовою чистотою, що може забезпечувати підвищену активність у процесах фотокаталітичної деградації органічних забрудників.

РОЗДІЛ 3 ВИЗНАЧЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ФОТОКАТАЛІТИЧНОЇ ОБРОБКИ ВОДИ

Ефективність фотокаталітичної деградації фармацевтичних сполук у водних середовищах залежить від низки параметрів, серед яких основну роль відіграють природа оксидного фотокаталізатора, його морфологія, розмір кристалітів, кислотність розчину та інтенсивність опромінення [97, 98]. У цьому розділі наведено інтерпретацію отриманих експериментальних даних щодо фотокаталітичного окиснення парацетамолу та диклофенаку у присутності двох напівпровідникових каталізаторів – ZnO та TiO₂. Оцінювання ефективності проводили на основі спектрофотометричних вимірювань концентрації модельних забрудників, побудови кінетичних кривих та розрахунку констант швидкості реакції псевдопершого порядку.

У процесі фотокаталітичної деградації органічні молекули під дією УФ–випромінювання та за присутності оксидного каталізатора окиснюються активними формами кисню, перш за все гідроксильними радикалами ·OH та супероксид–іонами O₂^{·-}. Утворення цих частинок є наслідком поглинання фотонів каталізатором, яке ініціює перехід електронів з валентної зони у зону провідності. Подальші реакції утворення радикалів мають вигляд:



Отримані результати чітко показали, що ефективність деградації парацетамолу і диклофенаку зростає в міру збільшення концентрації каталізатора та інтенсивності УФ–випромінювання, проте надмірне підвищення концентрації призводить до екранування світла і зменшення продуктивності.

Кількісні результати фотокаталітичного розкладання ПЦ та ДФ у водних розчинах записані у вигляді залишкової концентрації з часом. Ці дані стали базисом для аналізу кінетики процесу, модельованого за псевдо–першим порядком. Усі серії експериментів розпочиналися з початкової концентрації обох фармацевтичних забруднювачів 10 мг/дм³. Дослідження проводилися за різних

умов, щоб визначити вплив двох ключових параметрів: типу каталізатора (ZnO або TiO₂) та його дози, а також рН середовища.

3.1 Фотокаталітична деградація парацетамолу та диклофенаку при різних умовах проведення процесів при застосуванні ZnO

Зокрема, для ZnO були досліджені умови фотокаталітичного процесу за значень рН 6 та 8 при різних масових концентраціях каталізатора в інтервалі від 0,25 до 1,00 г/дм³. Узагальнені результати щодо зміни залишкової концентрації парацетамолу та диклофенаку, яку визначали з інтервалом 10 хв протягом 60 хв фотокаталітичної деградації у присутності ZnO за різних значень рН і кількості каталізатора, наведені в таблиці 3.1 та 3.2.

Таблиця 3.1 – Зміна залишкової концентрації парацетамолу під час фотокаталітичної деградації при використанні ZnO за різних значень рН і маси каталізатора

рН	6		8	
т, г	0,25	0,5	0,25	0,5
т, хв	Залишкова концентрація, мг/дм ³			
0	10,000	10,000	10,00	10,00
10	5,488	4,660	6,200	5,074
20	3,012	2,172	3,844	2,592
30	1,654	1,011	2,382	1,333
40	0,910	0,470	1,476	0,690
50	0,501	0,218	0,916	0,360
60	0,276	0,101	0,568	0,189

Ефективність використання ZnO значною мірою визначається кислотністю середовища, оскільки оксид цинку проявляє часткову розчинність у слабкокислих розчинах. У зв'язку з цим для коректного зіставлення результатів було обрано два значення рН – 6 та 8, які відповідають, відповідно, умовам, наближеним до межі стабільності ZnO, та умовам майже нейтрального середовища. Одночасно вивчався вплив концентрації каталізатора на рівні 0,25 г/дм³ і 0,50 г/дм³.

Таблиця 3.2 – Зміна залишкової концентрації парацетамолу під час фотокаталітичної деградації при використанні TiO_2 за різних значень рН і маси каталізатора

рН	5	7
m, г	0,25	0,5
t, хв	Залишкова концентрація, мг/дм ³	
0	10,000	10,000
10	4,274	3,329
20	1,827	1,108
30	0,781	0,369
40	0,334	0,123
50	0,143	0,041
60	0,061	0,014

Аналіз отриманих результатів свідчить, що ZnO характеризувався високою активністю на початкових етапах деградації як парацетамолу, так і диклофенаку. Така поведінка може бути пов'язана з присутністю значної кількості поверхневих дефектів, зокрема вакансій кисню, які, згідно з теоретичними уявленнями, здатні зменшувати швидкість рекомбінації електронно-діркових пар і, відповідно, сприяти інтенсифікації утворення активних радикальних частинок. Хоча в межах даного дослідження ці дефекти безпосередньо не ідентифікувалися, їх можливий внесок розглядається як одне з імовірних пояснень спостережуваних результатів. Водночас, через порівняно великий розмір кристалітів ZnO (близько 26 нм) активність каталізатора знижувалася зі збільшенням тривалості реакції, що пов'язано зі зменшенням кількості доступних активних центрів унаслідок покриття поверхні проміжними продуктами деградації, а також часткової втрати каталізатора за умов рН 6, де ZnO є частково розчинним. За рН 8 стабільність ZnO була дещо вищою, проте загальна ефективність процесу зменшувалася внаслідок ослаблення адсорбційної взаємодії.

Для парацетамолу в присутності ZnO відмічалася інтенсивна деградація протягом перших 20–30 хв опромінення, після чого швидкість реакції поступово

знижувалася, що узгоджується з літературними даними щодо обмеженої ефективності ZnO в умовах нейтрального рН. Максимальну активність ZnO було зафіксовано при рН 7 та концентрації каталізатора 0,5 г/дм³.

У випадку диклофенаку активність ZnO була суттєво нижчою (рис. 3.1. та 3.2.).

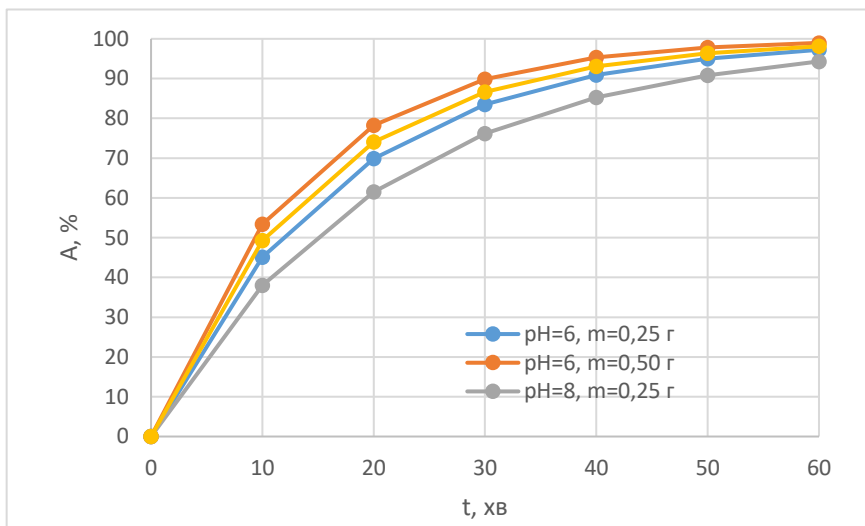


Рисунок 3.1 – Ефективність фотокаталітичної деградації парацетамолу при застосуванні каталізатора ZnO залежно від часу

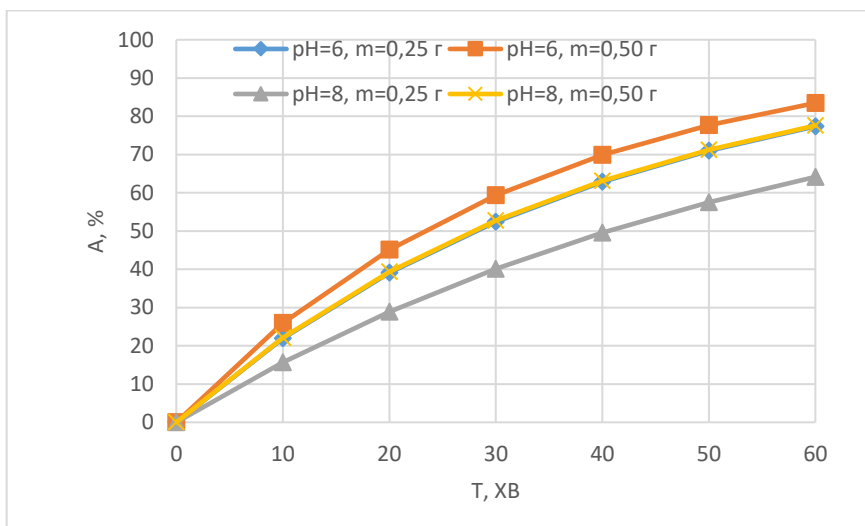


Рисунок 3.2 – Ефективність фотокаталітичної деградації диклофенаку при застосуванні каталізатора ZnO залежно від часу

Зменшення швидкості деградації при $\text{pH} < 6$ пояснюється підвищеною розчинністю ZnO , що призводить до втрати частини маси каталізатора. Додатково зниження ефективності може бути пов'язане з особливостями хімічної будови диклофенаку – наявністю бензольного кільця з двома атомами хлору та аміногрупою, з'єданого через атом азоту з фенільним кільцем, яке містить карбоксильну групу. Така структура суттєво ускладнює адсорбцію молекули на поверхні каталізатора та підвищує її стійкість до окиснювального руйнування.

Під час стадії попередньої адсорбції, яку здійснювали до початку опромінення з метою встановлення рівноваги в системі, було зафіксовано адсорбцію парацетамолу на поверхні ZnO на рівні 5–10 %. Для диклофенаку ці показники виявилися нижчими і становили 3–6 %, що, ймовірно, також пов'язано з більш складною будовою його молекули, як зазначалося раніше. Після ввімкнення УФ-джерела активність ZnO істотно зростала, а система переходила у фотокаталітичний режим, що супроводжувалося експоненціальним зменшенням концентрації забрудників у часі.

Деградація парацетамолу у присутності ZnO перебігає значно інтенсивніше та характеризується більш різким спадом концентрації протягом перших 20–30 хв реакції. Натомість для диклофенаку спостерігається більш плавний і розтягнутий у часі характер деградації, що є типовою ознакою ароматичних хлорвмісних сполук. За значення pH 8 процеси деградації обох забрудників помітно уповільнюються порівняно з умовами pH 6, що підтверджує визначальний вплив кислотності середовища на стабільність і фотокаталітичну активність ZnO .

Додатковим чинником, який впливає на фотокаталітичну ефективність оксиду цинку, є його часткове розчинення за нижчих значень pH . У ході експериментів при pH 6 у системі реєстрували невеликі концентрації іонів Zn^{2+} , які зростали зі збільшенням тривалості опромінення та маси введеного каталізатора. Такий процес може призводити до дезактивації частини поверхні ZnO та зменшення кількості активних центрів на пізніших стадіях реакції. За

умов рН 8 подібний ефект практично не проявлявся, що пояснюється вищою стабільністю оксиду цинку в нейтральному середовищі.

Отже, фотокаталітичні властивості ZnO зумовлюються його енергетичною структурою, розмірами кристалітів і поверхневою активністю, яка істотно залежить від кислотності середовища. Проведені дослідження показали, що оксид цинку характеризується високою початковою фотокаталітичною активністю у процесі деградації парацетамолу та виявляє помірну активність щодо диклофенаку, що обумовлено обмеженнями поверхневої адсорбції та підвищеною хімічною стійкістю молекули диклофенаку. Таким чином, фотодеструкція диклофенаку відбувається з утворенням більш стабільних проміжних продуктів реакції. Це підтверджується результатами аналізу змін УФ-спектрів поглинання фармацевтичних сполук у присутності зразка ZnO: якщо для парацетамолу характерне поступове згладжування спектрів поглинання зі збільшенням часу опромінення, то для диклофенаку зниження інтенсивності основного максимуму супроводжується появою нових спектральних піків зі зсувом у довгохвильову, інфрачервону область.

У всіх серіях експериментів застосовували ZnO із середнім розміром кристалітів 26,1 нм, що забезпечувало наявність значної кількості поверхневих дефектів, зокрема кисневих вакансій, які сприяють зменшенню швидкості рекомбінації електронів і дірок.

Таким чином, результати проведеного аналізу засвідчили, що оптимальними умовами використання ZnO для деградації парацетамолу є рН 6 та концентрація каталізатора 0,50 г/дм³, тоді як для диклофенаку найкращі показники досягалися за тих самих значень рН, проте зі зниженими швидкостями деградації. Це підтверджує, що вибір значень рН та дози ZnO має ключове значення для забезпечення ефективності фотокаталітичного очищення води від фармацевтичних мікрополітантів.

3.2 Вплив умов проведення фотокаталітичної деградації парацетамолу та диклофенаку із застосуванням TiO_2

На наступній стадії експериментальних досліджень для процесів деградації ПЦ та ДФ було застосовано діоксид титану (TiO_2).

Для TiO_2 були проаналізовані умови за значень рН 5 та 7 при різних концентраціях каталізатора в межах від 0,25 до 1,00 г/дм³. Узагальнені дані щодо зміни залишкової концентрації парацетамолу та диклофенаку, які визначали з інтервалом 10 хв протягом 60 хв фотокаталітичної деградації у присутності TiO_2 за різних значень рН і маси каталізатора, наведені у таблиці 3.3 та 3.4.

Таблиця 3.3 – Зміна залишкової концентрації парацетамолу під час фотокаталітичної деградації при використанні TiO_2 за різних значень рН і маси каталізатора

рН	5	7
m, г	0,25	0,5
t, хв	Залишкова концентрація, мг/дм ³	
0	10,00	10,00
10	4,274	3,329
20	1,827	1,108
30	0,781	0,369
40	0,334	0,123
50	0,143	0,041
60	0,061	0,014

Фотокаталітична активність діоксиду титану істотно визначається його фазовим складом, морфологічними характеристиками та умовами перебігу реакції, зокрема значенням рН середовища і концентрацією каталізатора в суспензії. Використаний у даній роботі TiO_2 (фаза анатаз, середній розмір кристалітів близько 9,3–9,4 нм) характеризується значною питомою поверхнею та стабільною фотокаталітичною активністю в діапазоні рН від слабкокислих до нейтральних значень. Результати досліджень фотокаталітичної деградації парацетамолу та диклофенаку засвідчили, що саме анатазна модифікація TiO_2

забезпечує найвищі швидкості руйнування фармацевтичних забрудників. Залежність ефективності фотокаталітичної деградації парацетамолу при використанні TiO_2 від часу опромінення наочно подано на рисунку 3.3.

Таблиця 3.4 – Зміна залишкової концентрації диклофенаку під час фотокаталітичної деградації при використанні TiO_2 за різних значень рН і маси каталізатора

рН	5	7
m, г	0,5	1
t, хв	Залишкова концентрація, мг/дм ³	
0	10,00	10,00
10	6,703	7,400
20	4,493	5,480
30	3,012	4,060
40	2,019	3,010
50	1,353	2,230
60	0,907	1,650

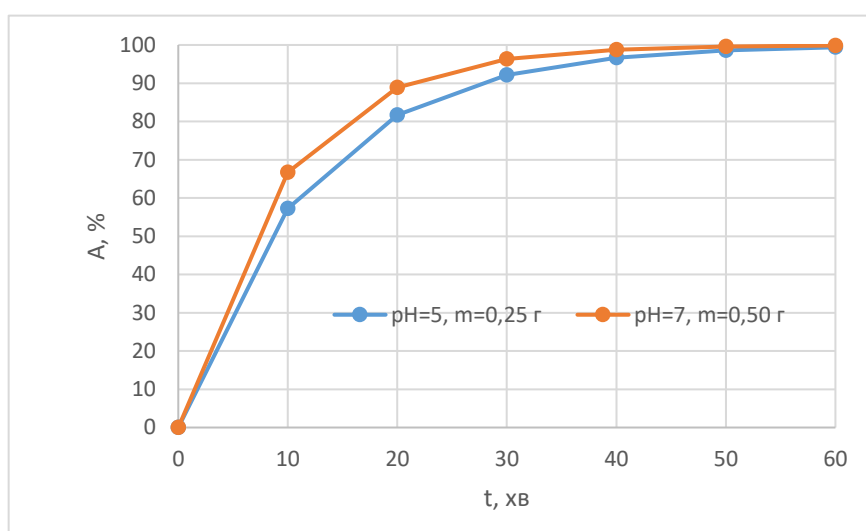


Рисунок 3.3 – Ефективність фотокаталітичної деградації парацетамолу при застосуванні каталізатора TiO_2 залежно від часу

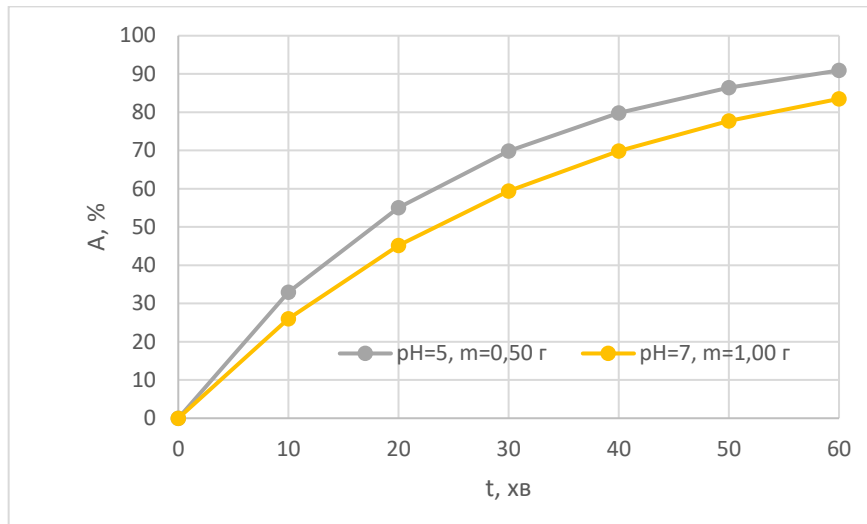


Рисунок 3.4 – Ефективність фотокаталітичної деградації диклофенаку при застосуванні каталізатора TiO_2 залежно від часу

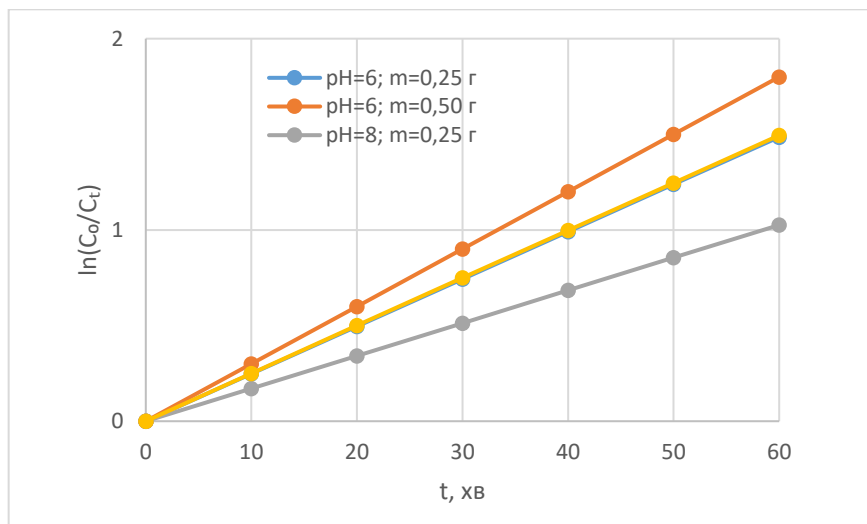


Рисунок 3.5 – Кінетична залежність ($\ln(C_0/C_t)$) від часу фотокаталітичної деградації парацетамолу при застосуванні каталізатора TiO_2 залежно від часу

Отримані результати свідчать про те, що TiO_2 є високоефективним фотокаталізатором для деградації парацетамолу в межах досліджуваних значень рН і концентрацій каталізатора. Для парацетамолу були встановлені вищі значення констант швидкості реакції порівняно з диклофенаком. Зокрема, протягом 60 хв опромінення концентрація парацетамолу за умов рН 7 та

концентрації TiO_2 $0,50 \text{ г/дм}^3$ зменшувалася майже на два порядки, що підтверджує високу ефективність даного каталізатора.

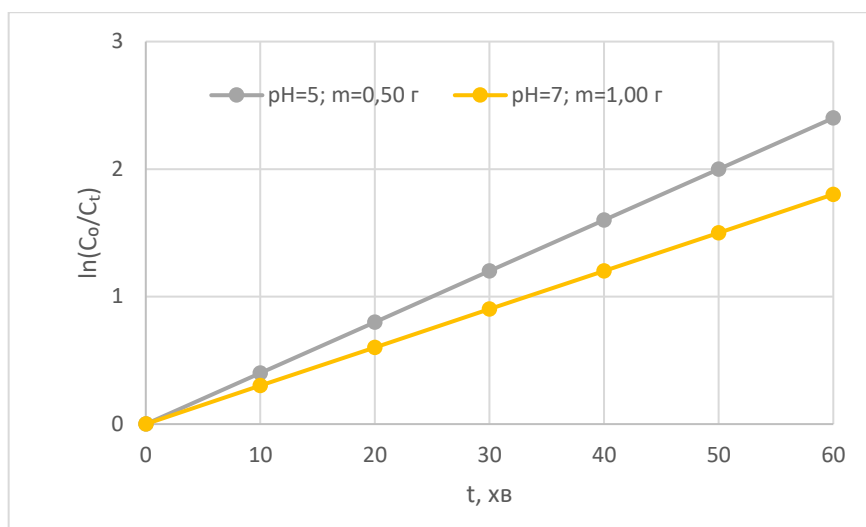


Рисунок 3.6 – Кінетична залежність ($\ln(C_0/C_n)$) від часу фотокаталітичної деградації диклофенаку при застосуванні каталізатора TiO_2 залежно від часу

У випадку диклофенаку, молекулярна структура якого є більш стійкою до окиснювального руйнування, швидкість деградації виявилася нижчою, однак TiO_2 також демонструє здатність до активного руйнування цієї хлорвмісної сполуки. Незважаючи на загалом меншу швидкість деградації диклофенаку, використання TiO_2 забезпечує більш глибоке його руйнування порівняно з ZnO .

3.3 Порівняння ефективності фотокаталітичної деградації парацетамолу та диклофенаку у присутності ZnO та TiO_2 за різних значень рН і маси каталізатора

Порівняльний аналіз ефективності ZnO та TiO_2 дає підстави стверджувати, що оксид цинку характеризується високою початковою фотокаталітичною активністю, однак у слабкокислomu середовищі швидше втрачає ефективність у процесі реакції. Діоксид титану, навпаки, демонструє більш стабільну активність у широкому інтервалі значень рН та забезпечує глибший ступінь мінералізації органічних сполук. Водночас ZnO залишається перспективним фотокаталізатором для швидкого руйнування фармацевтичних забрудників у тих

випадках, коли необхідна висока інтенсивність окиснювальних процесів на початкових етапах фотокаталітичної деградації.

Поведінка органічної молекули у фотокаталітичній системі визначається не лише кількістю згенерованих активних радикалів, а й поверхневими властивостями TiO_2 . Для анатазної модифікації характерна висока адсорбційна здатність щодо ароматичних і фенольних структур, що має принципове значення у випадку парацетамолу та особливо диклофенаку. Саме з цієї причини в усіх експериментальних серіях перед увімкненням УФ-лампи проводили стадію попередньої адсорбції тривалістю 30 хв з метою встановлення адсорбційної рівноваги в системі. На даному етапі спостерігалось незначне зменшення концентрації забрудників, яке становило від 5 до 12 % залежно від значення рН та концентрації каталізатора.

Після початку УФ-опромінення у всіх серіях експериментів була встановлена чітка експоненційна залежність зниження концентрації забрудника від часу, що підтверджує реалізацію кінетичної моделі псевдопершого порядку. Кінетичні параметри визначали шляхом побудови залежностей $\ln(C_0/C_t)$ від часу опромінення, а отримані значення констант швидкості добре узгоджуються з типовими літературними даними для суспензійного TiO_2 за аналогічних умов.

Кінетичні криві фотокаталітичної деградації парацетамолу свідчать про різке зменшення концентрації протягом перших 20–30 хв реакції, після чого швидкість процесу знижувалася внаслідок накопичення проміжних продуктів окиснення (рис. 3.5). Натомість для диклофенаку характерний більш плавний характер зниження концентрації, який у напівлогарифмічних координатах набуває майже лінійного вигляду (рис. 3.6). Розраховані значення C_t підтвердили, що за 60 хв опромінення концентрація парацетамолу при рН 7 і концентрації TiO_2 0,50 г/дм³ зменшувалася майже на два порядки, тоді як для диклофенаку за умов рН 7 і TiO_2 1,00 г/дм³ – лише приблизно у шість разів. Подібні відмінності зумовлені різницею у хімічній будові молекул та їх реакційній здатності в умовах фотокаталізу, хоча детальний механізм цих процесів потребує подальших досліджень.

Отримані результати підтверджують, що TiO_2 є високоефективним фотокаталізатором для деградації парацетамолу у широкому діапазоні значень рН та концентрацій. Диклофенак, незважаючи на нижчу швидкість окиснення, також зазнає активного руйнування у присутності TiO_2 за рахунок радикальних реакцій, що підтверджує доцільність використання анатазу для очищення стічних вод, забруднених фармацевтичними мікрополлютантами різної хімічної природи. Крім того, порівняльний аналіз кінетичних параметрів показує, що оптимізація значень рН та концентрації каталізатора є визначальним чинником підвищення ефективності фотокаталітичних процесів, особливо у випадку стійких хлорвмісних сполук.

Вплив кислотності середовища та концентрації оксидного фотокаталізатора на кінетику фотокаталітичної деградації фармацевтичних сполук є одним із ключових аспектів оптимізації процесів очищення води. Зміна рН визначає заряд поверхні напівпровідникового каталізатора, ступінь іонізації органічних молекул та швидкість утворення активних радикальних частинок, тоді як концентрація каталізатора зумовлює кількість доступних активних центрів і ефективність поглинання УФ-випромінювання. У зв'язку з цим було проаналізовано кінетичні параметри фотокаталітичної деградації парацетамолу та диклофенаку в присутності TiO_2 і ZnO за різних значень рН і концентрацій каталізатора з використанням констант швидкості реакції k , періодів напіврозпаду $t_{1/2}$ та залишкових концентрацій $C(t)$. Кінетичний аналіз здійснювали в межах моделі псевдопершого порядку.

Розраховані значення k і $t_{1/2}$ для різних варіантів рН та дозування каталізаторів наведені в узагальнювальних таблицях для ZnO та TiO_2 , а характер зміни концентрації $C(t)$ відображено на відповідних кінетичних кривих.

У системах з TiO_2 парацетамол деградує значно швидше, ніж диклофенак, що зумовлює вищі значення констант швидкості для парацетамолу. Так, при рН 5 і концентрації TiO_2 $0,25 \text{ г/дм}^3$ константа швидкості становила $0,0850 \text{ хв}^{-1}$, що відповідає періоду напіврозпаду $8,15 \text{ хв}$. Підвищення рН до нейтрального значення 7 та збільшення концентрації каталізатора до $0,50 \text{ г/дм}^3$ приводило до

інтенсифікації процесу: $k = 0,1095 \text{ хв}^{-1}$ та $t_{1/2} = 6,33 \text{ хв}$. Це свідчить про те, що за сталої початкової концентрації зростання кількості активних центрів на поверхні анатазу та оптимізація кислотності середовища сприяють прискоренню фотокаталітичної деградації. Значення рН 7 забезпечувало оптимальний баланс між зарядом поверхні та диспергуванням каталізатора, що сприяло максимальному утворенню гідроксильних радикалів. Крім того, за цих умов спостерігалася більш інтенсивна демінералізація, про що свідчить глибше зниження концентрації органічного вуглецю.

Для диклофенаку, молекула якого містить два атоми хлору та характеризується підвищеною стійкістю до окиснення, швидкість деградації була суттєво нижчою. За умов рН 5 і концентрації TiO_2 $0,50 \text{ г/дм}^3$ константа швидкості становила $0,0400 \text{ хв}^{-1}$, а період напіврозпаду – $17,32 \text{ хв}$. Підвищення рН до 7 і збільшення концентрації TiO_2 до $1,00 \text{ г/дм}^3$ призводило лише до незначного зростання швидкості деградації до $k = 0,030 \text{ хв}^{-1}$, що відповідає $t_{1/2} = 23,08 \text{ хв}$. Така поведінка пояснюється тим, що при рН 7 молекула диклофенаку переважно перебуває в аніонній формі, тоді як поверхня TiO_2 також набуває слабо негативного заряду, що знижує адсорбцію та загальну швидкість окиснення. Незважаючи на це, повільна, але стабільна деградація підтверджує здатність TiO_2 ефективно руйнувати хлорвмісні фармацевтичні сполуки.

Для парацетамолу у системах із ZnO встановлено, що при рН 6 і концентрації каталізатора $0,25 \text{ г/дм}^3$ константа швидкості становила $k = 0,0598 \text{ хв}^{-1}$, що відповідає періоду напіврозпаду $t_{1/2} = 11,58 \text{ хв}$. Збільшення дози ZnO до $0,50 \text{ г/дм}^3$ приводило до зростання швидкості реакції до $k = 0,0766 \text{ хв}^{-1}$ і скорочення $t_{1/2}$ до $9,05 \text{ хв}$. Підвищення рН до 8 зумовлювало зниження швидкості деградації: для $0,25 \text{ г/дм}^3$ k становила $0,0478 \text{ хв}^{-1}$ ($t_{1/2} = 14,50 \text{ хв}$), а для $0,50 \text{ г/дм}^3$ – $0,0662 \text{ хв}^{-1}$ ($t_{1/2} = 10,47 \text{ хв}$). Отримані результати свідчать, що парацетамол ефективніше руйнується у слабкислому середовищі, де поверхня ZnO має більш позитивний заряд і сприяє адсорбції нейтральної форми молекули. Таким чином, для ZnO слабкислі умови є більш сприятливими для деградації парацетамолу, тоді як при рН 8 зменшується електростатична взаємодія між молекулою та

поверхнею каталізатора, що негативно впливає на формування адсорбційного комплексу.

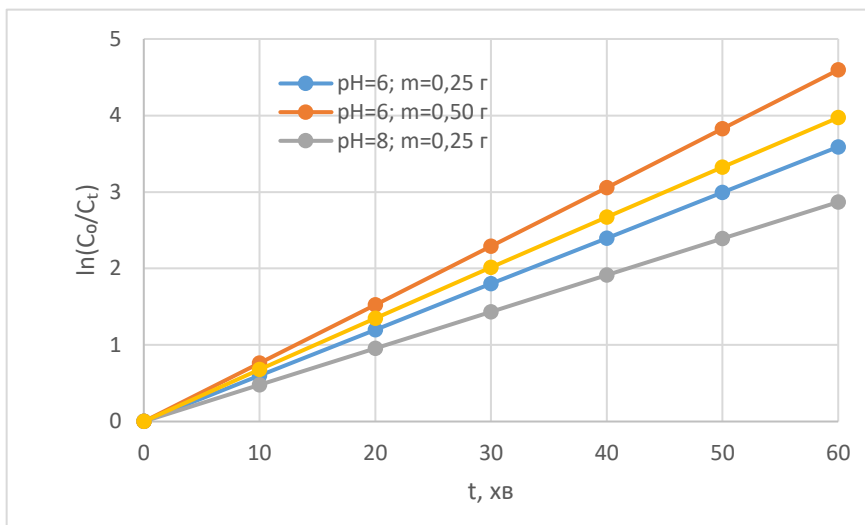


Рисунок 3.7 – Кінетична залежність ($\ln(C_0/C_n)$) від часу фотокаталітичної деградації парацетамолу при застосуванні каталізатора ZnO залежно від часу

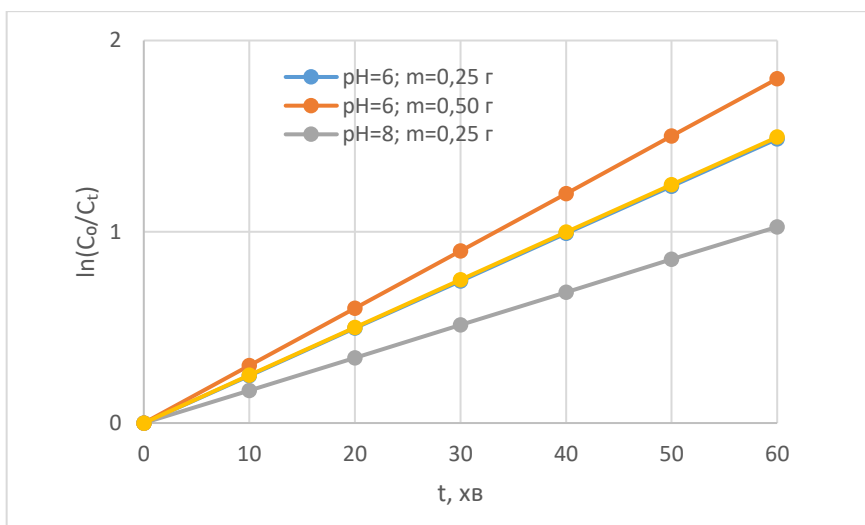


Рисунок 3.8 – Кінетична залежність ($\ln(C_0/C_n)$) від часу фотокаталітичної деградації парацетамолу при застосуванні каталізатора TiO₂ залежно від часу

Для диклофенаку значення констант швидкості у присутності ZnO були істотно нижчими. За умов рН 6 і концентрації 0,25 г/дм³ становила лише 0,0248 хв⁻¹ ($t_{1/2} = 27,99$ хв), а при 0,50 г/дм³ – 0,0300 хв⁻¹ ($t_{1/2} = 23,10$ хв). Підвищення рН до 8 ще більше знижувало активність ZnO щодо диклофенаку, оскільки в цих

умовах молекула перебуває переважно в аніонній формі, а поверхня ZnO також набуває негативного заряду. Так, для $0,25 \text{ г/дм}^3$ k зменшувалася до $0,0171 \text{ хв}^{-1}$ ($t_{1/2} = 40,54 \text{ хв}$), а для $0,50 \text{ г/дм}^3$ – до $0,0249 \text{ хв}^{-1}$ ($t_{1/2} = 27,82 \text{ хв}$). Це свідчить про суттєве електростатичне відштовхування, яке обмежує адсорбцію та, відповідно, загальну швидкість окиснювального руйнування. Таким чином, ZnO є значно менш ефективним фотокаталізатором для деградації диклофенаку порівняно з парацетамолом навіть за оптимальних умов рН 6 та підвищених концентрацій каталізатора. За експериментальними даними були побудовані графіки кінетичної залежності для ZnO (рис. 3.9.) та TiO₂ (рис. 3.10)

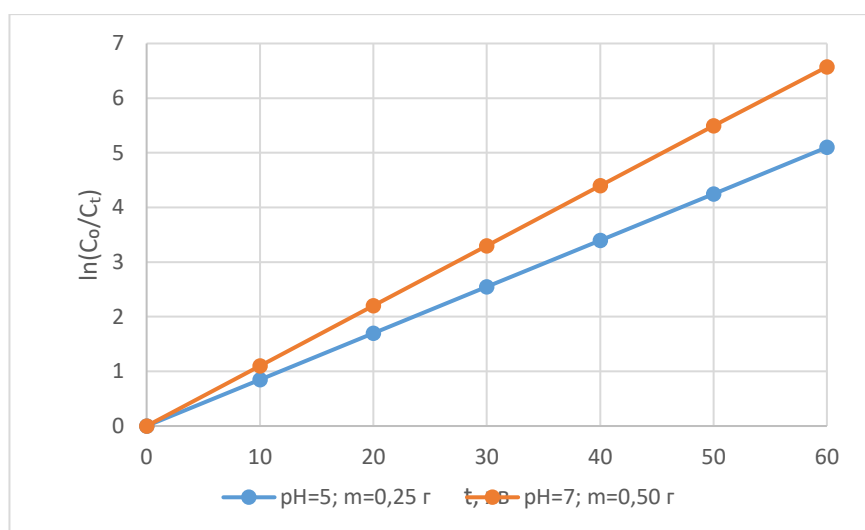


Рисунок 3.9 – Кінетична залежність ($\ln(C_0/C_n)$) від часу фотокаталітичної деградації диклофенаку при застосуванні каталізатора ZnO залежно від часу

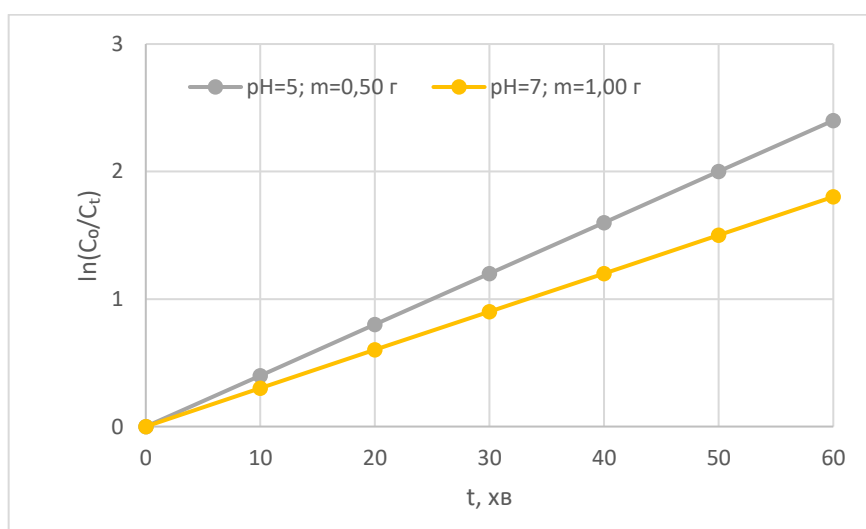


Рисунок 3.10 – Кінетична залежність ($\ln(C_0/C_n)$) від часу фотокаталітичної деградації диклофенаку при застосуванні каталізатора TiO₂ залежно від часу

Таблиця 3.5 – Константа швидкості псевдопершого порядку (k) та період напіврозпаду ($t_{1/2}$) під час фотокаталітичної деградації парацетамолу у присутності ZnO за різних значень рН і маси каталізатора

рН	m, г	k	$t_{1/2}$, хв
6	0,25	0,0598	11,58
	0,5	0,0766	9,05
8	0,25	0,0478	14,50
	0,5	0,0662	10,47

Таблиця 3.6 – Константа швидкості псевдопершого порядку (k) та період напіврозпаду ($t_{1/2}$) під час фотокаталітичної деградації диклофенаку у присутності ZnO за різних значень рН і маси каталізатора

рН	m, г	k	$t_{1/2}$, хв
6	0,25	0,0248	27,99
	0,5	0,0300	23,10
8	0,25	0,0171	40,54
	0,5	0,0249	27,82

Таблиця 3.7 – Константа швидкості псевдопершого порядку (k) та період напіврозпаду ($t_{1/2}$) під час фотокаталітичної деградації парацетамолу у присутності TiO₂ за різних значень рН і маси каталізатора

рН	m, г	k	$t_{1/2}$, хв
5	0,25	0,0850	8,15
7	0,5	0,1095	6,33

Таблиця 3.8 – Константа швидкості псевдопершого порядку (k) та період напіврозпаду ($t_{1/2}$) під час фотокаталітичної деградації диклофенаку у присутності TiO₂ за різних значень рН і маси каталізатора

рН	m, г	k	$t_{1/2}$, хв
5	0,25	0,0400	17,32
7	0,5	0,0300	23,08

Порівняльний аналіз результатів, отриманих для TiO₂ та ZnO, дозволяє сформулювати низку узагальнювальних висновків. По-перше, у випадку парацетамолу обидва фотокаталізатори забезпечують істотне зниження

концентрації забрудника, однак TiO_2 характеризується вищими значеннями констант швидкості k та меншими періодами напіврозпаду $t_{1/2}$, особливо за умов рН 7 і концентрації $0,50 \text{ г/дм}^3$. Оксид цинку є ефективним у слабкокислому середовищі, проте поступається TiO_2 за глибиною деградації за однакових або близьких концентрацій каталізатора.

По-друге, для диклофенаку відмінності між каталізаторами проявляються ще більш чітко: навіть за підвищеної концентрації TiO_2 ($1,00 \text{ г/дм}^3$) та оптимізованих значень рН процес деградації відбувається повільніше, ніж для парацетамолу, проте залишається суттєво інтенсивнішим порівняно з системами, що містять ZnO . У випадку застосування ZnO невеликі значення k та значні $t_{1/2}$ у поєднанні зі зростанням тривалості реакції свідчать про те, що цей каталізатор є менш придатним для очищення води від хлорвмісних фармацевтичних сполук у дослідженому інтервалі рН.

По-третє, вплив концентрації каталізатора має виражений екстремальний характер. Збільшення дози TiO_2 та ZnO з $0,25$ до $0,50 \text{ г/дм}^3$ у більшості випадків супроводжується зростанням значень k і скороченням $t_{1/2}$, однак подальше підвищення концентрації (до $1,00 \text{ г/дм}^3$ для TiO_2) не завжди забезпечує пропорційне зростання швидкості реакції. Це пояснюється ефектами екранізації УФ-випромінювання та посиленням розсіювання світла в перенасичених суспензіях каталізатора.

Крім того, рН середовища по-різному впливає на активність досліджуваних каталізаторів. Для TiO_2 оптимальним є інтервал від слабкокислого до нейтрального рН (5–7) у випадку парацетамолу та значення, ближчі до слабкокислих, для диклофенаку, тоді як для ZnO найбільш сприятливим є рН 6. За рН 8 ефективність ZnO знижується як для парацетамолу, так і для диклофенаку, що зумовлено зміною заряду поверхні каталізатора та зменшенням адсорбції органічних молекул.

Таким чином, аналіз впливу значення рН та концентрації каталізатора на кінетичні параметри фотокаталітичної деградації модельних фармацевтичних забрудників показав, що оптимізація цих чинників є критично важливою для

досягнення високої ефективності процесу. TiO_2 демонструє стабільно високу фотокаталітичну активність і є більш універсальним каталізатором для очищення води від фармацевтичних мікрополutantів, тоді як ZnO доцільно застосовувати у випадках, коли необхідне швидке початкове окиснення у слабкокислотному середовищі, але відсутні жорсткі вимоги щодо повної мінералізації стійких хлорвмісних сполук.

Отримані результати також свідчать про істотні відмінності у механізмах фотокаталітичної деструкції парацетамолу та диклофенаку за однакових умов проведення процесу. Незважаючи на загальну тенденцію до швидшого розкладу парацетамолу, уповільнення процесу з часом для обох фармацевтичних сполук може бути пов'язане з утворенням проміжних продуктів окиснення, здатних адсорбуватися на активних центрах фотокаталізатора та частково блокувати їх. Для диклофенаку, з огляду на більш складну хімічну будову його молекули, імовірним є формування більш різноманітних і стійких проміжних продуктів, що додатково впливає на кінетику деградації. У зв'язку з цим подальші дослідження доцільно спрямувати на ідентифікацію таких проміжних сполук із використанням методів хромато-мас-спектрометрії, що дозволить не лише встановити їх природу, але й уточнити вплив окремих продуктів на механізм фотокаталітичної деградації, поглибивши розуміння шляхів трансформації органічних забруднювачів та сприяючи розробці більш ефективних умов фотокаталітичного очищення води.

РОЗДІЛ 4. СТАРТАП–ПРОЄКТ

4.1. Опис ідеї стартап–проєкту

Назва стартап–проєкту – PhotoClean Water. Центральним елементом логотипу (рис.4.1) є стилізована крапля води, яка символізує водні ресурси та кінцеву мету проєкту – отримання очищеної та екологічно безпечної води. Поєднання синіх і блакитних відтінків підкреслює чистоту, прозорість і безпечність водного середовища.



Рисунок 4.1 – Логотип стартапу

У сучасних умовах проблема присутності фармацевтичних мікрозабруднювачів у водному середовищі набуває особливої актуальності. У складі стічних вод фармацевтичних підприємств, медичних установ та лабораторій виявляються антибіотики, гормони, протизапальні препарати, контрастні речовини та інші органічні компоненти, які мають високу стійкість до традиційних методів очищення. Стандартні технології (механічні та біологічні ступені, коагуляція, сорбція) не забезпечують достатнього ступеня деструкції цих сполук, унаслідок чого вони потрапляють у природні водойми, де спричиняють токсичний вплив на живі організми та сприяють розвитку антибіотикорезистентності.

Ідея стартап–проєкту полягає у впровадженні інноваційної фотокаталітичної технології доочищення стічних вод, що ґрунтується на застосуванні композитних матеріалів ZnO/TiO₂, здатних за дії ультрафіолетового

або видимого світла розкласти стійкі органічні забруднювачі до нетоксичних продуктів. Фотокаталітичний модуль може бути інтегрований у вже існуючі системи очищення води на підприємствах та об'єктах комунальної інфраструктури, забезпечуючи значне підвищення ефективності знешкодження фармацевтичних домішок.

Запропонована технологія не потребує додавання хімічних реагентів, є енергоефективною та характеризується відсутністю вторинних токсичних відходів, що робить її перспективною для підприємств, орієнтованих на сталий розвиток та відповідність екологічним стандартам ЄС. Крім того, можливість модульної побудови системи дозволяє адаптувати її під різні обсяги стічних вод – від лабораторних до промислових, що підвищує технологічну гнучкість та конкурентоспроможність проєкту.

Комерціалізація стартап-проєкту PhotoClean Water передбачається у форматі надання інжинірингових та технологічних послуг із поетапним переходом до обмеженого серійного виробництва фотокаталітичних модулів. На початковому етапі реалізації проєкту основний акцент робиться не на масовому виробництві обладнання, а на впровадженні фотокаталітичної технології як прикладного рішення для очищення стічних вод фармацевтичного, медичного та комунального походження.

Першим етапом комерціалізації є надання послуг з технологічного аудиту та проєктування фотокаталітичних систем, що включає аналіз складу стічних вод замовника, підбір типу фотокаталізатора, визначення оптимальних режимів роботи та інтеграцію фотокаталітичного модуля у вже існуючу схему очищення. Такий підхід дозволяє мінімізувати інвестиційні ризики, адаптувати технологію під конкретні умови експлуатації та підтвердити її ефективність на пілотному рівні.

Другим етапом є виготовлення та постачання малосерійних фотокаталітичних установок модульного типу, які можуть використовуватися як локальні системи доочищення або як додатковий етап у складі комплексних очисних споруд. Масове виробництво на початковій стадії не передбачається,

оскільки технологія орієнтована на індивідуальні технічні рішення та різні обсяги стічних вод. Обмежене серійне виробництво дозволяє зберегти гнучкість, контролювати якість обладнання та зменшити стартові капіталовкладення.

На подальших етапах розвитку стартапу можливим є трансфер технології у форматі ліцензування або партнерства з інжиніринговими компаніями та виробниками водоочисного обладнання. Такий механізм комерціалізації передбачає передачу технічної документації, методик експлуатації та рекомендацій щодо впровадження фотокаталітичних систем без необхідності створення власного повномасштабного виробництва. Це забезпечує масштабування технології та її поширення на національному й міжнародному ринках.

Комерціалізація ідеї стартап–проєкту PhotoClean Water реалізується за комбінованою моделлю, що поєднує надання технологічних послуг, обмежене виробництво модульних установок та трансфер технологій. Такий підхід є економічно доцільним, знижує фінансові ризики на початковому етапі та створює передумови для сталого розвитку стартапу.

Таблиця 4.1 – Опис ідеї стартап–проєкту

Напрямки застосування	Зміст ідеї	Вигоди для користувача
1. Очищення стічних вод фармацевтичних підприємств	Встановлення фотокаталітичних модулів доочищення, інтегрованих у існуючі технологічні лінії	Підвищення ефективності очищення води; відповідність екологічним нормам; скорочення витрат на реагенти
2. Медичні заклади та лабораторні комплекси	Деструкція медикаментозних залишків у стічних водах лікарень та дослідних центрів	Зменшення ризику поширення антибіотикорезистентності; відсутність токсичних побічних продуктів
3. Комунальні підприємства з очищення стічних вод	Використання технології на заключних етапах очищення для знешкодження мікробруднювачів	Поліпшення якості води, зниження навантаження на природні водойми
4. Локальні системи очищення на підприємствах різного профілю	Застосування компактних фотокаталітичних реакторів	Можливість автономної роботи, енергоефективність, адаптація під різні обсяги стоків

Наведені в таблиці характеристики свідчать, що стартап–проект орієнтований на вирішення актуальної екологічної проблеми шляхом впровадження інноваційної фотокаталітичної технології, яка поєднує високу ефективність очищення, екологічну безпечність та можливість масштабування. Модульний характер системи дозволяє адаптувати рішення під потреби різних споживачів – від локальних об’єктів до промислових підприємств та комунальних очисних споруд

4.2. Технологічний аудит ідеї проекту

Для оцінювання життєздатності запропонованої фотокаталітичної технології очищення стічних вод було проведено всебічний аналіз основних технічних, економічних та експлуатаційних характеристик, що визначають можливість її впровадження у виробничі та комунальні системи водоочищення. Розгляд цих характеристик у порівнянні з існуючими технологічними альтернативами дозволив визначити ключові переваги проекту, а також чинники, що можуть ускладнювати його комерціалізацію на ранньому етапі.

Отримані результати свідчать, що однією з найвагоміших сильних сторін фотокаталітичного підходу є його здатність забезпечувати глибоку деструкцію фармацевтичних мікрозабруднювачів, які практично не видаляються традиційними методами очищення. На відміну від хлорування чи сорбції, де частина сполук проходить крізь систему або накопичується у вторинних відходах, фотокаталітичний процес забезпечує майже повне розкладання органічних речовин до нетоксичних компонентів. Така властивість робить технологію особливо перспективною в умовах посилення міжнародних вимог до якості очищення води та обмеження використання реагентів, що утворюють небажані побічні продукти.

Суттєвою перевагою є також відсутність вторинних токсичних відходів. На відміну від сорбційних або мембранних систем, які потребують регулярної заміни матеріалів, регенерації або утилізації концентратів, фотокаталітичний модуль не утворює додаткових продуктів, що потребують видалення чи спеціального поводження. Це значно зменшує експлуатаційні витрати, підвищує

екологічність технології та спрощує її впровадження на підприємствах різного масштабу.

Іншим позитивним аспектом є енергоефективність системи. Фотокаталітичний процес може здійснюватися як під дією штучного ультрафіолетового випромінювання, так і за рахунок модифікованих каталізаторів, здатних працювати під видимим світлом. Це відкриває можливість використання сонячної енергії, що особливо важливо в умовах зростання вартості електроенергії та прагнення підприємств до енергетичної незалежності. Додатковим чинником, що впливає на ефективність системи, є довговічність фотокаталітичних матеріалів, які здатні працювати протягом тривалого часу без суттєвої втрати активності.

Водночас, проєкт має і низку слабких сторін, які необхідно враховувати при плануванні його впровадження. Найбільш значущою є порівняно висока початкова вартість обладнання, що перевищує витрати на закупівлю традиційних хімічних реагентів або сорбційних фільтрів. Незважаючи на нижчі експлуатаційні витрати в довгостроковій перспективі, для багатьох підприємств саме стартові інвестиції є вирішальним фактором при ухваленні рішення щодо модернізації систем водоочищення. Окрім того, рівень технологічної складності фотокаталітичних модулів потребує більш кваліфікованого обслуговування, ніж прості хімічні системи, що може створювати додаткові труднощі на підприємствах, де відсутній персонал з відповідною підготовкою.

Певною нейтральною характеристикою проєкту є рівень інтеграції фотокаталітичної установки в існуючі технологічні схеми. Хоча система є модульною та універсальною, її ефективність залежить від попереднього ступеня очищення води. На підприємствах, де вже застосовуються сучасні методи передочищення, впровадження фотокаталітичного етапу є відносно простим. Проте у випадках, коли інфраструктура є застарілою або потребує комплексної модернізації, інтеграція системи може вимагати додаткових інженерних рішень. Це не є критичною слабкістю, але потребує індивідуального підходу та попередніх технічних оцінок.

Загалом результати аналізу свідчать, що фотокаталітична технологія має значний потенціал для використання у сфері очищення стічних вод фармацевтичного та медичного походження. Її сильні сторони суттєво переважають обмеження, а слабкі характеристики можуть бути мінімізовані шляхом технічної оптимізації, залучення грантового фінансування або поетапного впровадження на підприємствах. Високий рівень екологічності, енергоефективність, відсутність вторинних відходів та здатність до глибокого очищення води формують конкурентну перевагу, що дозволяє позиціонувати технологію як перспективну та економічно доцільну альтернативу традиційним методам водоочищення.

Таблиця 4.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проєкту

№ п/п	Техніко–економічні характеристики ідеї	Мій проєкт (фотокаталітична система ZnO/TiO ₂)	Конкурент 1 (хлорування)	Конкурент 2 (сорбційні системи)	Конкурент 3 (мембрани)	W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
1	Вартість технології впровадження, тис. грн	250	80	180	350	+		
2	Ефективність видалення фармацевтичних мікрозабруднювачів, %	95–99	20–40	60–70	80–95			+
3	Наявність вторинних відходів	відсутні	високі	середні	високі			+
4	Експлуатаційні витрати, грн/м ³	низькі	низькі	середні	високі		+	
5	Енергоефективність (можливість роботи від сонячних панелей)	висока	відсутня	відсутня	низька			+
6	Складність інтеграції в існуючі системи	середня	низька	низька	висока	+		
7	Довговічність та стабільність роботи	висока	середня	середня	висока		+	
8	Екологічність технології	дуже висока	низька	середня	середня			+

У результаті порівняння стартап–проєкту PhotoClean Water з існуючими конкурентними рішеннями, зокрема традиційними біологічними очисними

спорудами, сорбційними системами на основі активованого вугілля, мембранними технологіями (нанофільтрація, зворотний осмос) та окиснювальними методами (озонування, хлорування), можна сформулювати такі висновки.

Сильні сторони проєкту:

1. забезпечення глибокої деградації фармацевтичних сполук до нетоксичних продуктів, на відміну від сорбційних та мембранних методів, які лише концентрують забруднювачі;
2. відсутність утворення вторинних відходів, що є суттєвою перевагою порівняно з активованим вугіллям та мембранними системами;
3. безреагентний характер технології, що знижує експлуатаційні витрати порівняно з хлоруванням та озонуванням;
4. модульність та можливість інтеграції у вже існуючі схеми очищення без повної реконструкції очисних споруд;
5. висока ефективність очищення навіть при низьких концентраціях фармацевтичних мікрозабруднювачів, де традиційні біологічні методи є малоефективними.

Слабкі сторони проєкту:

1. вища початкова вартість обладнання порівняно з традиційними біологічними або реагентними методами очищення;
2. залежність ефективності процесу від параметрів освітлення та якості електропостачання;
3. необхідність кваліфікованого технічного супроводу на етапі впровадження та налаштування системи;
4. обмежений досвід промислового впровадження фотокаталітичних систем в Україні порівняно з усталеними технологіями.

Оцінювання технологічної здійсненності проєкту ґрунтується на аналізі наявних науково–технічних підходів, рівня готовності ключових технологічних компонентів, можливості їхнього адаптування до промислових умов, а також потенціалу масштабування запропонованої фотокаталітичної системи для

очищення стічних вод від фармацевтичних забруднювачів. Проведений аудит дозволив визначити, наскільки реалістично впровадження даної технології в сучасних умовах українських підприємств, зокрема виробництв фармацевтичного сектору, лікарняних комплексів та комунальних очисних споруд.

Фотокаталітичне очищення води на основі композитів ZnO та TiO₂ є науково обґрунтованою та технічно реалізованою технологією, ефективність якої підтверджена численними дослідженнями у країнах Європейського Союзу, США та Азії. На світовому ринку вже існують окремі промислові рішення з використанням оксидів титану для процесів доокиснення органічних забруднювачів, однак їхнє комерційне застосування у секторі фармацевтичних та медичних стоків залишається обмеженим. Це пов'язано насамперед із високими вимогами до надійності процесу, стабільності каталізатора та необхідності забезпечення контролю параметрів води на всіх етапах обробки. Саме тому адаптація фотокаталітичної технології для роботи з фармзабруднювачами є не лише технічно можливою, а й стратегічно доцільною, оскільки відкриває шлях до впровадження унікального елементу у системи водоочищення, які досі користуються переважно традиційними методами.

З огляду на доступність технологічної бази, синтез композитних матеріалів ZnO/ TiO₂ не становить значної складності для науково–виробничих лабораторій та може бути налагоджений на українських підприємствах при наявності відповідного обладнання. Технології гідротермального синтезу, сол–гел процесів, іммобілізації каталізатора на носіях та його стабілізації вже активно застосовуються в хімічній промисловості, що зменшує бар'єри для локального виробництва фотокаталітичних матеріалів. Досвід впровадження аналогічних процесів у суміжних галузях свідчить, що адаптація технології під потреби підприємств водоочищення не потребує фундаментальних змін у виробничих циклах, а також не передбачає значного розширення штатного персоналу.

Особливу увагу приділено аналізу технологічної відповідності фотокаталітичної системи до умов роботи реальних об'єктів водоочищення.

Оскільки ефективність фотокаталітичного процесу залежить від прозорості середовища, концентрації забруднювачів та інтенсивності освітлення, система повинна бути інтегрована як заключний етап після механічного та біологічного очищення. Такий підхід забезпечує оптимальне середовище для роботи каталізатора та дозволяє досягти високих показників мінералізації фармацевтичних домішок. В умовах фармацевтичних підприємств або лікарняних закладів, де концентрації стійких компонентів можуть бути підвищеними, система може працювати у режимі багаторазової циркуляції, що не впливає на її ресурс, але підвищує ефективність очищення.

З технічного погляду впровадження фотокаталітичної установки не вимагає створення складної інфраструктури. Модульність обладнання дає змогу масштабувати систему залежно від потреб конкретного підприємства – від невеликих лабораторних модулів до повноцінних промислових реакторів для оброблення великих обсягів стічних вод. Така гнучкість особливо важлива в умовах України, де підприємства значно різняться за обсягами водовідведення та рівнем модернізації очисних споруд.

Ще одним ключовим фактором технологічного аудиту є структурування вимог до використання енергетичних ресурсів. Фотокаталітичний процес може бути реалізований як під дією штучного ультрафіолетового випромінювання, так і за рахунок сонячного світла, що дозволяє використовувати альтернативні джерела енергії. Це знижує залежність від електромереж та забезпечує стабільність роботи системи навіть в умовах можливих перебоїв енергопостачання, що є актуальним для українських підприємств у період воєнного стану та енергетичної нестабільності.

Проведена оцінка свідчить, що всі основні технологічні компоненти проекту вже існують або перебувають на високому рівні технологічної готовності, а тому їх реалізація в українських умовах є технічно здійсненною. Необхідним елементом залишається проведення дослідно–промислових випробувань, які дадуть змогу адаптувати систему до конкретних типів стічних вод, уточнити параметри роботи обладнання та визначити оптимальні режими

експлуатації. Одночасно з цим важливо оцінити довгострокову стабільність фотокаталітичних матеріалів та їхню стійкість до можливих забруднень, що дозволить гарантувати надійність роботи системи протягом тривалого періоду.

Таблиця 4.3 – Узагальнення технологічної здійсненності проєкту

Ключовий елемент технології	Поточний стан розвитку	Рівень доступності в Україні	Потенціал масштабування	Примітки
Синтез композитів ZnO/TiO ₂	Технологія відпрацьована, широко досліджена	Високий – доступне лабораторне та промислове обладнання	Високий, можливе серійне виробництво	Потребує контролю чистоти реагентів
Імобілізація каталізатора	Реалізовано в наукових і промислових прототипах	Середній – потребує спеціальних носіїв	Середній – залежить від доступності матеріалів	Дає можливість багаторазового використання
Фотокаталітичний реактор	Є численні конструктивні варіанти	Високий – можливе локальне виготовлення	Високий – модульна схема	Можлива оптимізація під конкретний об'єкт
Джерела освітлення	УФ–LED та сонячне світло	Високий – обладнання широко доступне	Високий – можливість переходу на ВДЕ	Впливає на енергоефективність

Загалом результати технологічного аудиту засвідчують, що ідея проєкту є технологічно обґрунтованою, має високий рівень готовності до реалізації та відповідає сучасним тенденціям розвитку екологічно безпечних технологій очищення води. Потенціал масштабування, доступність необхідних матеріалів і можливість використання відновлюваних джерел енергії формують підґрунтя для успішного впровадження технології у виробничу та комунальну практику.

4.3. Аналіз ринкових можливостей впровадження стартап–проєкту

Ринковий аналіз є критичним етапом оцінювання перспектив впровадження технології фотокаталітичного очищення стічних вод, оскільки саме ринкова ситуація визначає потенційну дохідність, масштаби комерціалізації та реальну потребу споживачів у новому продукті. Зростання фармацевтичного

виробництва, інтенсифікація медичної діяльності, підвищення попиту на хіміотерапевтичні та антибактеріальні засоби, а також накопичення стійких органічних речовин у водному середовищі зумовлюють формування ринку, який потребує принципово нових технологій глибокого очищення стічних вод.

У багатьох країнах Європейського Союзу та Північної Америки вже прийнято нормативні акти, спрямовані на обмеження викидів фармацевтичних мікрозабруднювачів, що стало стимулом для активного розвитку ринку систем доочищення. В Україні ці вимоги поки не набули повної імплементації, однак загальний напрямок державної політики свідчить про поступове наближення до європейських стандартів. Це формує сприятливе середовище для появи нових технологій, здатних забезпечити відповідність майбутнім регуляторним нормам.

Таблиця 4.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од.	Обмежена кількість великих міжнародних компаній (Veolia Water Technologies, SUEZ Water Technologies & Solutions, Xylem Inc.) та окремі локальні постачальники інженерних рішень
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум. од.	Значний; ринок інженерних та екологічних технологій очищення води оцінюється як багатомільйонний у національному та міжнародному масштабі
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Високі бар'єри входу, пов'язані з необхідністю технічної експертизи, сертифікації обладнання, значних початкових інвестицій та довгого циклу прийняття рішень
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Відповідність екологічним нормативам, вимогам до безпеки обладнання, наявність технічної документації та сертифікації для промислового застосування
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	Середня; як правило, перевищує середні банківські відсоткові ставки на довгострокові депозити

Ринкові можливості посилюються наявністю кількох незалежних сегментів споживачів, для яких проблема фармацевтичних забруднювачів є критичною. Серед них – фармацевтичні виробництва, лікарні, приватні

лабораторії, операційні центри діагностики, а також комунальні підприємства, відповідальні за очищення міських стічних вод. Кожна з цих груп має різні обсяги стоків, рівень технологічної модернізації та фінансові ресурси, однак їх об'єднує потреба у підвищенні ефективності очищення води. Технологія фотокаталітичного окиснення відповідає цим потребам, оскільки є екологічною, універсальною та масштабованою.

Наявність обмеженої кількості великих гравців у поєднанні зі зростаючим попитом на інноваційні технології очищення води створює передумови для розвитку нішевих спеціалізованих рішень. Попри наявність високих бар'єрів входу, пов'язаних із сертифікацією та технічною складністю, середня норма рентабельності в галузі є вищою за банківські відсоткові ставки, що обґрунтовує доцільність інвестування у даний стартап-проект за умови поетапної реалізації.

На наступному етапі маркетингового аналізу визначаються потенційні групи клієнтів стартап-проекту, їхні характеристики та формується орієнтовний перелік вимог до товару для кожної цільової групи. Такий підхід дозволяє конкретизувати споживчі очікування, врахувати особливості поведінки різних сегментів ринку та забезпечити відповідність запропонованого товару реальним умовам його експлуатації. У таблиці 4.5 наведено характеристику потенційних клієнтів стартап-проекту *PhotoClean Water* з урахуванням їхніх потреб, поведінкових відмінностей та вимог до товару і компанії-постачальника.

Ключовою базовою потребою, що формує ринок для стартап-проекту *PhotoClean Water*, є необхідність ефективного видалення фармацевтичних мікрозабруднювачів зі стічних вод та зниження екологічних ризиків. Визначені цільові аудиторії відрізняються за характером прийняття рішень, фінансовими можливостями та умовами експлуатації технології, що зумовлює різні вимоги до товару та компанії-постачальника.

Найбільш перспективним сегментом з погляду готовності до впровадження інноваційних рішень є фармацевтичні підприємства, для яких ключовими чинниками є відповідність нормативним вимогам та технологічна ефективність. Інші сегменти, зокрема медичні заклади та комунальні очисні

споруди, розглядаються як додаткові або стратегічні напрями розвитку стартап-проєкту. Таким чином, результати аналізу потенційних клієнтів слугують основою для подальшого формування товарної, цінової та збутової політики стартап-проєкту.

Таблиця 4.5. Характеристика потенційних клієнтів стартап-проєкту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	Ефективне видалення фармацевтичних мікрозабруднювачів зі стічних вод	Фармацевтичні підприємства	Орієнтація на дотримання екологічних стандартів, наявність внутрішніх регламентів, техніко-економічне обґрунтування рішень	До продукції: висока ефективність очищення, стабільність роботи, відповідність нормативам; До компанії-постачальника: технічна експертиза, сервісна підтримка
2	Зниження екологічних та регуляторних ризиків	Медичні заклади (лікарні, клініки, лабораторії)	Обмежене фінансування, підвищена увага до безпеки та простоти експлуатації	До продукції: безпечність, простота експлуатації, мінімальні експлуатаційні витрати; До компанії-постачальника: надійність, консультативна підтримка
3	Доочищення стічних вод від стійких органічних сполук	Комунальні очисні споруди, водоканали	Тривалий цикл прийняття рішень, орієнтація на масштабованість і довгострокову експлуатацію	До продукції: можливість інтеграції у наявні системи, довговічність; До компанії-постачальника: досвід реалізації проєктів, гарантійні зобов'язання
4	Випробування та впровадження інноваційних технологій очищення	Науково-дослідні установи та лабораторії	Орієнтація на інноваційність, гнучкість експериментальних умов	До продукції: універсальність, можливість модифікації; До компанії-постачальника: науково-технічна співпраця

Після визначення потенційних груп клієнтів доцільно провести аналіз ринкового середовища стартап-проєкту з метою виявлення факторів, що можуть перешкоджати або, навпаки, сприяти його ринковому впровадженню. Для цього здійснюється ідентифікація ключових загроз і можливостей зовнішнього середовища. Відповідно до вимог методичних вказівок, фактори у таблицях

подано у порядку зменшення їх значущості для реалізації стартап-проєкту PhotoClean Water.

Таблиця 4.6 – Фактори загроз стартап-проєкту

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	Високі вимоги до сертифікації та нормативного погодження	Тривалий процес отримання дозволів може уповільнити вихід продукту на ринок	Поетапне впровадження, пілотні проєкти, підготовка повного пакета технічної документації
2	Конкуренція з боку великих міжнародних компаній	Наявність усталених брендів із широким портфелем рішень	Орієнтація на нішеві сегменти та спеціалізовані рішення
3	Обмежений практичний досвід промислового впровадження фотокаталізу	Недовіра з боку потенційних замовників	Демонстраційні установки, дослідно-промислова апробація
4	Високі початкові інвестиційні витрати для замовника	Зниження готовності клієнтів до впровадження	Обґрунтування економічної ефективності та зниження експлуатаційних витрат
5	Зміни екологічного законодавства	Необхідність адаптації технології до нових вимог	Гнучкість технологічних рішень та моніторинг нормативних змін

Таблиця 4.7 – Фактори можливостей стартап-проєкту

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1	Посилення екологічних вимог до очищення стічних вод	Зростання попиту на ефективні технології доочищення	Акцент на відповідність нормативам та екологічну безпеку
2	Недостатня ефективність традиційних методів очищення	Формування попиту на інноваційні рішення	Позиціонування фотокаталізу як доповнюючої технології
3	Зростання обсягів фармацевтичного виробництва	Збільшення кількості потенційних клієнтів	Фокусування на фармацевтичних підприємствах
4	Розвиток концепції сталого водокористування	Підтримка інноваційних екологічних проєктів	Інтеграція технології у замкнені цикли водокористування
5	Розвиток науково-технічного співробітництва	Можливість пілотних та спільних проєктів	Співпраця з науковими установами та інжиніринговими компаніями

Наведені у таблицях 4.6 і 4.7 результати аналізу ринкового середовища свідчать, що стартап-проект *PhotoClean Water* функціонує в умовах поєднання значних загроз і водночас суттєвих можливостей для розвитку. Основними стримувальними чинниками є високі вимоги до сертифікації, конкуренція з боку великих міжнародних компаній та обмежений досвід промислового застосування фотокаталітичних технологій.

Разом з тим, зростання екологічних вимог, недостатня ефективність традиційних методів очищення та збільшення обсягів фармацевтичного виробництва формують сприятливі умови для впровадження інноваційних фотокаталітичних рішень. Виявлені загрози та можливості є основою для подальшого проведення SWOT-аналізу та вибору стратегічних альтернатив розвитку стартап-проекту.

З огляду на світові тенденції зростає і загальна інвестиційна привабливість ринку екотехнологій, що додатково відкриває можливість залучення грантового фінансування, міжнародних інвестиційних програм та приватних екологічних фондів. У сфері водоочищення на даний момент спостерігається перехід від реагентозалежних методів до безреагентних технологій, здатних забезпечити мінімальний вплив на довкілля. Фотокаталітична технологія повністю відповідає цій тенденції, що дозволяє позиціонувати її як перспективний інструмент для модернізації водопідготовки в Україні.

Важливою складовою ринкового аналізу є попередня оцінка конкурентного середовища. Станом на сьогодні в Україні відсутні комерційні системи, спеціально призначені для глибокого фотокаталітичного очищення фармацевтичних домішок. У ролі непрямих конкурентів виступають традиційні методи доочищення – хлорування, застосування активованого вугілля, озонування та мембранні технології. Проте ці методи не забезпечують повної мінералізації органічних речовин і часто створюють вторинні відходи, що знижує їхню конкурентоспроможність у довгостроковій перспективі.

Ринкові можливості впровадження фотокаталітичної технології очищення стічних вод є значними та різноплановими. Українські підприємства стикаються

з дедалі більшим тиском екологічних вимог, а зростання фармацевтичного споживання посилює навантаження на водні екосистеми. У цих умовах технологія, здатна забезпечити глибоку деструкцію забруднювачів без використання реагентів і без утворення вторинних токсичних продуктів, має потенціал зайняти помітну нішу на ринку.

Відсутність безпосередніх конкурентів, які застосовують аналогічний механізм очищення, дозволяє запропонованій технології сформувавши окремий підсегмент ринку та забезпечити швидке масштабування у разі підтвердження ефективності на пілотних об'єктах. Поєднання соціальної значущості, екологічної користі та економічної доцільності створює сприятливі передумови для успішної комерціалізації проєкту в середньостроковій і довгостроковій перспективі.

Після аналізу ринкового середовища та визначення факторів загроз і можливостей доцільно провести аналіз пропозиції шляхом оцінювання загальних рис конкуренції на ринку. Такий аналіз дозволяє визначити тип конкурентного середовища, рівень та характер конкурентної боротьби, а також особливості формування конкурентних переваг. У таблиці 4.8 наведено ступеневий аналіз конкуренції на ринку екологічних та інженерних технологій очищення води, у межах якого реалізується стартап-проєкт *PhotoClean Water*.

Результати ступеневого аналізу конкуренції, наведені в таблиці 4.8, свідчать, що стартап-проєкт *PhotoClean Water* функціонує в умовах складного та багаторівневого конкурентного середовища. Домінування великих міжнародних компаній формує олігополістичну структуру ринку, однак наявність нішевих сегментів створює можливості для впровадження спеціалізованих інноваційних рішень.

Переважаюча нецінової конкуренції та орієнтація споживачів на технічні й екологічні характеристики товару зумовлюють необхідність акцентування уваги на ефективності фотокаталітичної технології, її здатності до глибокого очищення та можливості інтеграції у наявні системи. Отримані результати аналізу

пропозиції є підґрунтям для подальшого проведення SWOT-аналізу та обґрунтування стратегічних альтернатив розвитку стартап-проєкту.

Таблиця 4.8 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Тип конкуренції (монополія / олігополія / монополістична / чиста)	Ринок характеризується олігополістичною конкуренцією з домінуванням декількох великих міжнародних компаній та наявністю нішевих постачальників	Орієнтація на вузькі сегменти та спеціалізовані рішення, уникнення прямої цінової конкуренції
2. За рівнем конкурентної боротьби (локальний / національний / міжнародний)	Конкуренція має національний та міжнародний характер	Формування конкурентних переваг за рахунок адаптації рішень до локальних умов
3. За галузевою ознакою (міжгалузева / внутрішньогалузева)	Наявна внутрішньогалузева конкуренція між різними технологіями очищення, а також міжгалузева конкуренція з альтернативними екологічними рішеннями	Порівняльне обґрунтування ефективності фотокаталізу відносно альтернатив
4. Конкуренція за видами товарів (товарно-родова / товарно-видова / між бажаннями)	Переважає товарно-родова та товарно-видова конкуренція між фотокаталітичними, мембранними та реагентними технологіями	Чітке позиціонування фотокаталізу як технології доочищення
5. За характером конкурентних переваг (цінова / нецінова)	Основна конкуренція має неціновий характер і базується на технологічних та екологічних характеристиках	Формування переваг за рахунок ефективності, екологічності та сервісу
6. За інтенсивністю (марочна / немарочна)	Конкуренція є переважно немарочною, оскільки ключову роль відіграють технічні параметри	Посилення довіри до проєкту через демонстраційні та пілотні впровадження

Для поглибленого аналізу конкурентного середовища стартап-проєкту доцільно застосувати модель п'яти конкурентних сил М. Портера, яка дозволяє комплексно оцінити інтенсивність конкуренції в галузі, можливості входу нових учасників, силу постачальників і споживачів, а також загрози з боку товарів-замінників. Результати такого аналізу дають змогу визначити принципову

можливість роботи на ринку та окреслити ключові умови забезпечення конкурентоспроможності стартап-проєкту *PhotoClean Water*.

Таблиця 4.9 – Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

Складові аналізу	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
Характеристика	До прямих конкурентів належать великі міжнародні інжинірингові компанії та постачальники технологій очищення води (Veolia, SUEZ, Xylem), а також окремі локальні компанії	Потенційними конкурентами є стартапи та науково-дослідні колективи, що розробляють альтернативні методи доочищення	Постачальники фотокаталізаторів, матеріалів, обладнання для УФ-опромінення	Фармацевтичні підприємства, медичні заклади, комунальні очисні споруди	Мембранні технології, реагентні методи, сорбційні системи
Висновки	Інтенсивність конкурентної боротьби є середньою, з переважанням нецінової конкуренції	Бар'єри входу є високими; строки виходу на ринок значні через сертифікацію та апробацію	Сила постачальників є помірною, оскільки можливий вибір альтернативних постачальників	Клієнти мають помірну силу впливу через тривалий цикл прийняття рішень	Загроза з боку товарів-замінників є середньою, оскільки вони не забезпечують повного вирішення проблеми

За результатами аналізу, наведеного в таблиці 4.9, можна зробити висновок, що стартап-проєкт *PhotoClean Water* має принципову можливість роботи на ринку за умови врахування особливостей конкурентного середовища. Інтенсивність конкуренції з боку прямих конкурентів оцінюється як середня, при цьому основна боротьба ведеться не за ціною, а за технологічними, екологічними та сервісними характеристиками рішень.

На основі результатів аналізу ринкового середовища, ступеневого аналізу конкуренції та оцінювання конкурентних сил за моделлю М. Портера формується перелік ключових факторів конкурентоспроможності стартап-

проєкту. Визначені фактори дозволяють порівняти запропонований проєкт з існуючими конкурентними рішеннями та обґрунтувати його потенційні переваги на ринку. У таблиці 4.10 наведено обґрунтування факторів конкурентоспроможності стартап-проєкту *PhotoClean Water* з урахуванням специфіки галузі та особливостей фотокаталітичної технології очищення води.

Таблиця 4.10 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності стартап-проєкту *PhotoClean Water*

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проєктів значущим)
1	Ефективність видалення фармацевтичних мікробруднювачів	Забезпечує глибоку деградацію та мінералізацію забрудників, що не досягається традиційними методами очищення
2	Екологічна безпека технології	Відсутність вторинних токсичних відходів і мінімальний вплив на довкілля є ключовими вимогами сучасних екологічних стандартів
3	Можливість інтеграції у наявні системи очищення	Дозволяє впроваджувати технологію без повної реконструкції очисних споруд, що знижує інвестиційні витрати
4	Низькі експлуатаційні витрати	Безреагентний характер фотокаталітичного процесу зменшує витрати на реагенти та їх утилізацію
5	Адаптивність до різних умов експлуатації	Можливість регулювання параметрів процесу (рН, концентрація каталізатора, інтенсивність випромінювання) під конкретні умови
6	Науково-технічна обґрунтованість	Підтверджена експериментальними дослідженнями ефективність фотокаталітичної деградації
7	Інженерний та сервісний супровід	Забезпечує стабільну роботу системи та підвищує довіру з боку замовників
8	Відповідність екологічним нормативам	Є обов'язковою умовою для впровадження технології у промислових та комунальних системах

Наведені у таблиці 4.10 фактори конкурентоспроможності відображають ключові характеристики, які визначають здатність стартап-проєкту *PhotoClean Water* ефективно конкурувати на ринку екологічних інженерних технологій. Основними перевагами проєкту є висока ефективність фотокаталітичного очищення, екологічна безпека та можливість інтеграції у наявні системи водоочищення, що є критично важливими для потенційних споживачів.

Сукупність визначених факторів свідчить про те, що конкурентоспроможність стартап-проєкту формується переважно за рахунок

нецінових переваг, зокрема технологічних, екологічних та сервісних характеристик. Отримані результати можуть бути використані для подальшого обґрунтування стратегічних альтернатив розвитку стартап-проєкту та підтверджують доцільність його впровадження на ринку за умови поетапної реалізації.

Як видно з таблиці 4.11, стартап-проєкт *PhotoClean Water* має низку виражених сильних сторін у порівнянні з існуючими конкурентними рішеннями. Найвищі рейтингові оцінки отримали фактори, пов'язані з ефективністю видалення фармацевтичних мікробруднювачів та екологічною безпекою технології, що свідчить про наявність суттєвих нецінових конкурентних переваг. Також позитивно оцінюється можливість інтеграції фотокаталітичної системи у наявні очисні споруди, що знижує інвестиційні бар'єри для потенційних замовників.

Таблиця 4.11 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін *PhotoClean Water*

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали (1–20)	Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з традиційними антискалантами	–3	–2	–1	0	+1	+2	+3
1	Ефективність видалення фармацевтичних мікробруднювачів	7	BC						B	C
2	Екологічна безпека та відсутність вторинних відходів	10	ABC							ABC
3	Можливість інтеграції у наявні системи очищення	9	AC					A		C
4	Рівень експлуатаційних витрат	8	ACB					A	C	B
5	Ступінь промислової апробації технології	12	ABC							ABC
6	Рівень довіри до технології з боку споживачів	6	BCA					B	C	A

A – Veolia Water Technologies (мембранні системи)

B – SUEZ Water Technologies (комбіновані системи)

C - Біологічні очисні споруди

Водночас до слабких сторін проєкту належать обмежений рівень промислової апробації та недостатній рівень довіри з боку споживачів порівняно з усталеними технологіями очищення. Зазначені фактори зумовлюють необхідність поетапного впровадження технології, реалізації пілотних і демонстраційних проєктів та посилення інженерного й сервісного супроводу. Отримані результати порівняльного аналізу слугують основою для формування SWOT-аналізу та визначення стратегічних напрямів розвитку стартап-проєкту.

Високі бар'єри входу на ринок, зумовлені необхідністю сертифікації та дослідно-промислової апробації, з одного боку ускладнюють вихід нових гравців, а з іншого – забезпечують захист позицій компаній, які вже здійснили впровадження. Сила постачальників і споживачів є помірною, що дозволяє стартап-проєкту формувати договірні умови співпраці з урахуванням технічних та економічних параметрів.

Загроза з боку товарів-замінників оцінюється як середня, оскільки альтернативні технології очищення не забезпечують повної деградації фармацевтичних мікрозабруднювачів або потребують значних експлуатаційних витрат. Таким чином, ключовими характеристиками, які повинен мати проєкт для забезпечення конкурентоспроможності, є висока ефективність фотокаталітичного очищення, екологічна безпека, можливість інтеграції у наявні системи та наявність інженерного супроводу.

Першою та найбільш очевидною групою потенційних клієнтів є фармацевтичні підприємства. Виробництво лікарських засобів супроводжується утворенням стічних вод, що містять як залишки активних фармацевтичних інгредієнтів, так і проміжні продукти синтезу. Внаслідок цього концентрації забруднювачів у таких стоках є значно вищими, ніж у комунальних системах. Фармацевтичні компанії зазвичай мають внутрішні системи контролю якості стічних вод, проте традиційні методи очистки не забезпечують необхідного ступеня знешкодження стійких органічних речовин. У цьому сегменті потреба у впровадженні нових технологій найбільш виражена, а готовність до модернізації вища через нормативний тиск і високі екологічні ризики.

Другою групою потенційних клієнтів є медичні заклади – лікарні, клініки, приватні медичні центри та лабораторії. У їхніх стічних водах містяться антибіотики, гормональні препарати, контрастні речовини та інші мікродомішки, що формують підвищений екологічний ризик. Оскільки обсяг стоків у таких закладах є меншим, ніж у фармацевтичній промисловості, саме модульний характер фотокаталітичної системи може забезпечити їхні потреби, дозволяючи створювати компактні локальні рішення. Потенціал цього сегмента особливо важливий у світлі сучасних вимог до епідемічної безпеки та тенденцій до централізації медичних відходів.

Третім сегментом є комунальні підприємства, зокрема водоканали великих міст. Комунальні очисні споруди нині не здатні ефективно видаляти фармацевтичні мікрозабруднювачі, оскільки їхні технологічні процеси зосереджені на видаленні біогенних елементів, зважених речовин і органічного забруднення. Накопичення фармацевтичних домішок у міських стічних водах стає помітною проблемою, що зумовлює потребу у впровадженні додаткового етапу доочищення. У цьому сегменті важливою перевагою фотокаталітичної технології є можливість масштабування та сумісність із існуючими очисними ланцюгами.

Четвертим сегментом потенційних клієнтів можна вважати науково–дослідні установи та аналітичні лабораторії, що здійснюють діяльність, пов'язану з використанням хімічних реагентів та фармацевтичних зразків. Хоча обсяги стічних вод тут є невеликими, вони містять високу концентрацію забруднювачів, які потребують глибокої детоксикації. Для таких об'єктів характерною є потреба у компактних системах, які не потребують значних енерговитрат або обслуговування.

Узагальнюючи викладене, можна стверджувати, що ринок потенційних споживачів фотокаталітичної системи очищення стічних вод є досить широким і включає об'єкти різного масштабу – від лабораторій до великих промислових підприємств та комунальних служб. Характерною особливістю цього ринку є висока актуальність проблеми фармацевтичних забруднювачів та відсутність

ефективних реагентонезалежних технологій, що створює сприятливі передумови для впровадження нових рішень.

Цільові сегменти суттєво різняться за обсягом стоків, технічними можливостями та фінансовими обмеженнями, проте їх об'єднує вимога до високої ефективності очищення та екологічної безпеки технологічних процесів. Модульність, масштабованість і відсутність вторинних відходів є тими характеристиками, що роблять фотокаталітичну технологію універсальною та адаптивною, здатною задовольнити потреби всіх визначених сегментів. Таким чином, проєкт має реальні передумови для сталого розвитку та успішного впровадження на українському ринку.

Оцінювання ринкових можливостей і потенційних загроз є ключовим елементом формування стратегії впровадження інноваційної технології фотокаталітичного очищення стічних вод. Такий аналіз дозволяє визначити зовнішні фактори, які сприяють або, навпаки, ускладнюють комерційне впровадження проєкту, а також оцінити, наскільки стійкою буде його позиція на ринку у довгостроковій перспективі. З огляду на специфіку технології, що орієнтована на глибоке знешкодження фармацевтичних мікрозабруднювачів, важливо врахувати не лише економічні та технічні аспекти, але й нормативне середовище, екологічну політику держави та міжнародні тренди.

Можливості ринку значною мірою формуються загальною тенденцією до екологізації промислових процесів, зростанням інтересу до безреагентних технологій водоочищення та посиленням регуляторних вимог у сфері охорони довкілля. Україна, рухаючись до гармонізації законодавства з нормами Європейського Союзу, поступово переходить до практики контролю мікрозабруднювачів у водному середовищі. Це створює сприятливий контекст для технологій, здатних забезпечити якісно новий рівень очищення стічних вод. Додатковим позитивним фактором є можливість залучення міжнародних грантів і фінансових програм, спрямованих на підтримку підприємств, що впроваджують екологічно орієнтовані рішення.

Попри наявність значного ринкового потенціалу, впровадження проекту супроводжується низкою загроз. Найбільш суттєвою є те, що підприємства традиційно орієнтуються на дешевші, хоча й менш ефективні технології, які не потребують високих стартових інвестицій. Це може уповільнювати темпи переходу до нових рішень. Також певні труднощі може створювати нестабільність інфраструктури, зокрема енергопостачання, що особливо відчутно під час воєнного стану та обмежень, пов'язаних із пошкодженням критичних об'єктів. Окремим ризиком є нестача спеціалістів, які володіють навичками обслуговування інноваційних технологій, що може збільшувати вимоги до навчання персоналу.

Таблиця 4.12 – Узагальнені можливості та загрози для впровадження технології

Фактор	Зміст можливості або загрози	Потенційна реакція компанії
Можливості		
Зростання екологічних вимог	Наближення норм очищення стічних вод до стандартів ЄС	Сертифікація технології, участь у програмах екологічної модернізації
Підтримка міжнародних організацій	Доступ до грантів і програм «зеленої» індустрії	Залучення фінансування, участь у міжнародних проєктах
Формування попиту з боку промисловості	Потреба в ефективному видаленні фармзабруднювачів	Пілотні впровадження, демонстраційні проєкти
Тренд на безреагентні технології	Зменшення використання хімічних реагентів у водоочищенні	Позиціонування системи як екологічної альтернативи
Загрози		
Конкуренція з традиційними методами	Низька стартова вартість менш ефективних технологій	Обґрунтування довгострокової економії, підкреслення переваг
Нестабільність енергопостачання	Перебої у роботі систем через відключення електроенергії	Перехід на гібридні джерела енергії, використання сонячних панелей
Дефіцит кваліфікованих кадрів	Недостатність досвіду у роботі з фотокаталітичними системами	Навчання персоналу, розроблення технічних інструкцій
Логістичні та інфраструктурні ризики	Ускладнення доступу до матеріалів або комплектуючих	Локалізація виробництва, формування резервних запасів

Аналіз зовнішнього середовища свідчить, що потенційні можливості для розвитку проєкту значно переважають наявні загрози. Сучасні тенденції в екологічній політиці, посилення уваги до якості очищення води та активна підтримка екотехнологій з боку міжнародних структур створюють сприятливі умови для впровадження фотокаталітичних систем. У той же час загрози, що стосуються економічної та інфраструктурної нестабільності, можуть бути мінімізовані шляхом технічної адаптації обладнання, гнучкого планування та поетапного впровадження технології. Загалом проєкт має значний стратегічний потенціал, який здатен забезпечити його стійку присутність на ринку в середньо– та довгостроковій перспективі.

Оцінка конкурентного середовища є одним з основних етапів визначення ринкової доцільності впровадження нової технології, оскільки саме конкурентний тиск формує бар'єри входу на ринок, впливає на вибір цінової стратегії та визначає подальшу динаміку розвитку проєкту. Технологія фотокаталітичного очищення стічних вод від фармацевтичних мікрозабруднювачів належить до інноваційних напрямів, що перебувають на етапі становлення як у світовій практиці, так і в Україні. Тому конкурентне середовище для такого рішення має специфічні ознаки, пов'язані як із низьким рівнем прямої конкуренції, так і з наявністю низки технологічних заміників.

В Україні наразі відсутні комерційні системи, що використовують фотокаталітичні процеси для глибокого очищення стічних вод. Основна конкуренція походить від традиційних методів, які опосередковано конкурують із запропонованою технологією, хоча і не забезпечують подібної ефективності мінералізації фармацевтичних забруднювачів. До таких технологій належать хлорування, озонування, сорбційні системи з використанням активованого вугілля та мембранні методи (нанофільтрація, зворотний осмос). У кожній з них є низка обмежень – від утворення побічних продуктів до високих витрат на регенерацію чи заміну матеріалів, що формує слабкі конкурентні позиції у довгостроковій перспективі.

Разом з тим, на українському ринку активно присутні міжнародні виробники водоочисного обладнання, які пропонують системи доочищення різного типу. Вони мають усталені ділові зв'язки з промисловими підприємствами, розвинені логістичні канали та репутаційні переваги, що формує певний бар'єр для входу нового технологічного рішення. Однак специфічність фармацевтичних мікрозабруднювачів і недостатня ефективність традиційних методів роблять позиції цих компаній менш стійкими у контексті посилення екологічних норм та переходу до безреагентних технологій.

Таблиця 4.13 – Порівняльна характеристика стартап-проекту PhotoClean Water та конкурентних рішень

Критерій порівняння	PhotoClean Water (фотокаталіз)	Veolia Water Technologies (мембранні системи)	SUEZ Water Technologies (комбіновані системи)	Xylem Inc. (традиційне доочищення)	Біологічні очисні споруди
Ефективність щодо фармацевтичних сполук	Висока, забезпечує глибоку деградацію	Висока, але без руйнування молекул	Середня–висока	Обмежена	Низька
Утворення вторинних відходів	Відсутні	Концентрат (ретентат)	Осади, концентрати	Осади	Активний мул
Хімічні реагенти	Не потребує	Не потребує	Частково потребує	Потребує	Не потребує
Енерговитрати	Середні	Високі	Високі	Середні	Низькі
Можливість інтеграції в існуючі системи	Висока (модульний принцип)	Обмежена	Обмежена	Середня	Висока
Стадія впровадження	Пілотна / дослідно–промислова	Промислова	Промислова	Промислова	Промислова
Орієнтація саме на фармзабруднювачі	Так	Ні	Частково	Ні	Ні

У результаті порівняльного аналізу стартап-проекту PhotoClean Water з конкурентними технологіями очищення стічних вод можна сформулювати такі висновки.

Сильні сторони проєкту:

1. здатність забезпечувати глибоку деградацію фармацевтичних сполук, на відміну від мембранних систем Veolia Water Technologies та SUEZ Water Technologies, які лише концентрують забруднювачі;
2. відсутність утворення вторинних відходів порівняно з мембранними технологіями та традиційними біологічними очисними спорудами;
3. безреагентний характер технології, що знижує експлуатаційні витрати у порівнянні з комбінованими та реагентними методами;
4. модульність та висока сумісність із наявними системами водоочищення без необхідності повної реконструкції;
5. цільова орієнтація саме на фармацевтичні мікрозабруднювачі, що не характерно для більшості промислових рішень Xylem Inc. та біологічних очисних споруд.

Слабкі сторони проєкту:

1. вища початкова вартість впровадження порівняно з традиційними біологічними очисними спорудами;
2. залежність ефективності процесу від параметрів світлового опромінення та стабільності електропостачання;
3. необхідність кваліфікованого інженерного супроводу на етапі впровадження;
4. менший рівень промислової апробації порівняно з усталеними рішеннями міжнародних компаній Veolia Water Technologies, SUEZ Water Technologies та Xylem Inc.

SWOT-аналіз проведено з метою систематизації результатів конкурентного аналізу та оцінювання зовнішніх і внутрішніх факторів, що впливають на можливість реалізації стартап-проєкту PhotoClean Water. Формування сильних і слабких сторін здійснено на основі результатів конкурентного аналізу, а можливостей і загроз – з урахуванням ринкових, економічних та інфраструктурних умов України, що повністю відповідає вимогам методичних вказівок.

Таблиця 4.14 – SWOT-аналіз стартап-проєкту PhotoClean Water

Сильні сторони (Strengths)	Слабкі сторони (Weaknesses)
Забезпечення глибокої деградації фармацевтичних сполук до нетоксичних продуктів	Вища початкова вартість впровадження порівняно з традиційними біологічними очисними спорудами
Відсутність утворення вторинних відходів у процесі очищення	Залежність ефективності від стабільності світлового та енергетичного забезпечення
Безреагентний характер технології	Потреба у кваліфікованому інженерному супроводі на етапі впровадження
Модульність та можливість інтеграції у наявні схеми очищення	Обмежений досвід промислової експлуатації фотокаталітичних систем в Україні
Орієнтація саме на фармацевтичні мікрозабруднювачі	–
Можливості (Opportunities)	Загрози (Threats)
Посилення екологічних вимог та гармонізація законодавства України з нормами ЄС	Нестабільність енергопостачання в умовах воєнного стану
Зростання уваги до проблеми фармацевтичних мікрозабруднювачів	Обмежене фінансування екологічних проєктів
Можливість впровадження технології як етапу доочищення	Консервативність підприємств щодо впровадження нових технологій
Доступ до грантових та міжнародних програм підтримки екотехнологій	Конкуренція з усталеними міжнародними компаніями
Розвиток інжинірингових та сервісних моделей комерціалізації	Ризики затримок у впровадженні через регуляторні процедури

Сильні сторони стартап-проєкту PhotoClean Water повністю ґрунтуються на результатах конкурентного аналізу та відображають ключові технологічні переваги фотокаталітичного підходу порівняно з мембранними, сорбційними та біологічними методами очищення. Слабкі сторони пов'язані насамперед із початковими інвестиційними витратами, технологічною складністю та обмеженим досвідом впровадження фотокаталітичних систем у промислових умовах України.

Можливості реалізації проєкту формуються під впливом зовнішніх факторів, зокрема посилення екологічного регулювання, зростання суспільної та наукової уваги до проблеми фармацевтичних забруднювачів, а також наявності міжнародних програм підтримки інноваційних екотехнологій. Основні загрози пов'язані з економічною та енергетичною нестабільністю, обмеженістю фінансування та конкуренцією з боку усталених міжнародних рішень.

На основі результатів конкурентного аналізу та проведеного SWOT–аналізу було розроблено стратегічні альтернативи реалізації стартап–проєкту PhotoClean Water, які відображають можливі напрями його подальшого розвитку з урахуванням внутрішніх можливостей проєкту та зовнішніх умов ринку. Формування стратегічних альтернатив здійснювалося відповідно до методичних вимог, що передбачають використання SWOT–аналізу як інструменту обґрунтування управлінських рішень, а не лише описового аналізу.

На завершальному етапі аналізу ринкового впровадження стартап-проєкту доцільно розглянути можливі альтернативи його реалізації. Формування альтернатив ринкової поведінки дозволяє оцінити різні підходи до комерціалізації технології з огляду на доступність ресурсів та строки реалізації. Відповідно до методичних вказівок, обрана альтернатива повинна характеризуватися більшою ймовірністю отримання необхідних ресурсів та коротшими строками реалізації. У таблиці 4.15 наведено порівняльну характеристику можливих альтернатив ринкового впровадження стартап-проєкту *PhotoClean Water*.

Таблиця 4.15 – Альтернативи ринкового впровадження стартап-проєкту PhotoClean Water

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів ринкової поведінки)	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1	Масове виробництво та продаж фотокаталітичних установок	Низька–середня (потребує значних інвестицій і сертифікації)	Довгострокові
2	Інжинірингова та сервісна модель (проєктування, впровадження, супровід)	Висока (можливе поетапне залучення ресурсів)	Середньострокові
3	Трансфер технологій та ліцензування	Середня (залежить від зацікавленості партнерів)	Довгострокові
4	Пілотні та демонстраційні проєкти у співпраці з підприємствами	Висока (підтримка з боку замовників і наукових установ)	Короткострокові

На основі аналізу альтернатив, наведених у таблиці 4.15, для ринкової реалізації стартап-проєкту PhotoClean Water доцільно обрати інжинірингову та

сервісну модель впровадження у поєднанні з реалізацією пілотних і демонстраційних проєктів. Обрана альтернатива характеризується високою ймовірністю отримання необхідних ресурсів, оскільки не потребує значних початкових інвестицій у масове виробництво, а також дозволяє залучати фінансування поетапно.

Завершальним етапом формування маркетингової стратегії стартап-проєкту є визначення стратегії позиціонування. Позиціонування дозволяє закріпити сприйняття товару в уявленні цільової аудиторії шляхом акцентування на ключових конкурентних перевагах, що відрізняють проєкт від альтернативних рішень на ринку. Вибір стратегії позиціонування здійснюється з урахуванням виду товару, обраної базової стратегії розвитку, ключових факторів конкурентоспроможності та потреб цільових сегментів. Результати визначення стратегії позиціонування наведено у таблиці 17.

Таблиця 4.16 – Визначення стратегії позиціонування стартап-проєкту PhotoClean Water

№ п/п	Види товару для аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції стартап-проєкту	Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію стартап-проєкту
1	Інжинірингове рішення для доочищення стічних вод від фармацевтичних мікрозабруднювачів	Стратегія фокусування на спеціалізованих сегментах	Висока ефективність фотокаталітичної деградації, екологічна безпека, інтеграція у наявні системи	Інноваційність, екологічна відповідальність, технологічна надійність
2	Сервісна та консультаційна послуга з впровадження фотокаталітичних технологій	Стратегія фокусування з елементами диференціації	Індивідуальний підхід, науково-технічна обґрунтованість, сервісний супровід	Професійність, наукова експертиза, довгострокове партнерство

Як видно з таблиці 4.16, стратегія позиціонування стартап-проєкту *PhotoClean Water* базується на формуванні стійких асоціацій, пов'язаних з

інноваційністю, екологічною безпекою та технологічною надійністю запропонованого рішення. Проєкт позиціонується не лише як товар у вигляді фотокаталітичної установки, а й як комплексне інжинірингове та сервісне рішення, орієнтоване на задоволення специфічних потреб цільових сегментів ринку.

Обрана стратегія позиціонування узгоджується з базовою стратегією розвитку та стратегією конкурентної поведінки і забезпечує формування єдиної системи управлінських рішень щодо ринкової поведінки стартап-компанії. Реалізація даної стратегії визначатиме напрями комунікацій, вибір каналів взаємодії з клієнтами та підходи до подальшого просування стартап-проєкту на ринку.

Крім того, строки реалізації обраної альтернативи є більш стислими порівняно з іншими варіантами, що зумовлено можливістю швидкого запуску пілотних установок та адаптації технології під конкретні умови експлуатації. Такий підхід дозволяє знизити ринкові ризики, підвищити рівень довіри з боку потенційних споживачів та створити основу для подальшого масштабування стартап-проєкту.

Першою можливою альтернативою є розвиток стартап-проєкту у форматі інжинірингової та сервісної моделі впровадження. У межах цієї стратегії PhotoClean Water функціонує як розробник і постачальник фотокаталітичних рішень, орієнтованих на конкретні умови експлуатації замовника. Реалізація даної моделі передбачає надання послуг з аналізу складу стічних вод, проєктування фотокаталітичних модулів, інтеграції технології у наявні схеми очищення та подальшого технічного супроводу. Перевагою цієї альтернативи є можливість мінімізації початкових інвестицій, поетапного впровадження технології та зниження фінансових ризиків, що особливо важливо з урахуванням обмеженого досвіду промислової експлуатації фотокаталітичних систем в Україні.

Другою стратегічною альтернативою є створення обмеженого серійного виробництва модульних фотокаталітичних установок стандартної конструкції.

Такий підхід передбачає виготовлення типових модулів, які можуть використовуватися як локальні системи доочищення або як додатковий етап у складі комплексних очисних споруд. Реалізація цієї альтернативи дозволяє підвищити рівень комерціалізації технології та частково стандартизувати продукт, однак потребує значніших капіталовкладень, організації виробничих потужностей і вирішення питань сертифікації обладнання, що підвищує ризики на початкових етапах розвитку стартапу.

Третьою альтернативою розвитку стартап-проєкту є трансфер фотокаталітичної технології у форматі ліцензування або партнерства з інжиніринговими компаніями та виробниками водоочисного обладнання. У цьому випадку PhotoClean Water зосереджується на передачі технічної документації, методик проєктування та експлуатації, а також на науково-технічному консультуванні партнерів. Така модель дозволяє швидко масштабувати технологію та зменшити операційні витрати, проте водночас знижує рівень контролю над процесом впровадження та залежить від ефективності діяльності партнерських організацій.

Порівняльний аналіз зазначених стратегічних альтернатив з урахуванням сильних і слабких сторін стартап-проєкту, а також можливостей і загроз зовнішнього середовища свідчить, що на початковому етапі розвитку найбільш доцільною є реалізація інжинірингової та сервісної моделі впровадження. Саме ця стратегія дозволяє максимально використати сильні сторони проєкту, зокрема модульність та гнучкість фотокаталітичної технології, і водночас мінімізувати вплив слабких сторін, пов'язаних із високими початковими інвестиційними витратами та обмеженим досвідом промислового застосування. Обрана стратегія створює умови для поступового накопичення практичного досвіду, формування портфеля реалізованих проєктів та переходу на наступних етапах до серійного виробництва або трансферу технології.

4.4 Розроблення ринкової стратегії проєкту

На основі попереднього аналізу потенційних груп споживачів, характеристик ринку та конкурентного середовища здійснюється вибір цільових

сегментів, на які буде орієнтовано стартап-проект. Для цього оцінюється готовність споживачів до сприйняття продукту, орієнтовний попит, інтенсивність конкуренції та простота входу у відповідний сегмент. Результати вибору цільових груп потенційних споживачів наведено у таблиці 14.

Таблиця 4.17. – Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит у межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1	Фармацевтичні підприємства	Висока	Середній–високий	Середня	Середня
2	Медичні заклади	Середня	Середній	Низька–середня	Середня
3	Комунальні очисні споруди	Середня	Високий (довгостроково)	Висока	Низька
4	Науково-дослідні установи	Висока	Низький	Низька	Висока

Основною цільовою групою обрано фармацевтичні підприємства, додатково – медичні заклади.

За результатами аналізу цільових груп потенційних споживачів встановлено, що найбільш привабливим сегментом для стартап-проекту є фармацевтичні підприємства, які характеризуються високою готовністю до впровадження інноваційних технологій та стабільним попитом. Медичні заклади розглядаються як перспективний додатковий сегмент. Враховуючи обмежену кількість чітко визначених сегментів, для яких доцільно розробляти індивідуальні рішення, у подальшому обирається стратегія диференційованого маркетингу.

Після вибору цільових сегментів ринку необхідно сформулювати базову стратегію розвитку стартап-проекту. Базова стратегія визначає загальний напрям розвитку підприємства з урахуванням обраних сегментів, конкурентних переваг та ресурсних можливостей. У таблиці 4.18 наведено обґрунтування вибору базової стратегії розвитку.

Як видно з таблиці 4.18, для стартап-проекту *PhotoClean Water* доцільно обрати стратегію фокусування на спеціалізованих сегментах ринку. Така

стратегія дозволяє концентрувати ресурси на обмеженій кількості клієнтів із високими вимогами до якості очищення та забезпечує формування стійких нецінових конкурентних переваг. Обрана базова стратегія узгоджується з результатами аналізу ринку та конкурентного середовища.

Таблиця 4.18 – Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проєкту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку
1	Інжинірингова та сервісна модель впровадження	Диференційований маркетинг	Висока ефективність очищення, екологічна безпека, адаптація під потреби клієнта	Стратегія фокусування на спеціалізованих сегментах

Наступним етапом є вибір базової стратегії конкурентної поведінки, яка визначає спосіб досягнення та утримання конкурентних переваг на ринку. Вибір стратегії здійснюється з урахуванням характеристик проєкту, особливостей товару та умов конкуренції. Результати визначення базової стратегії конкурентної поведінки наведено у таблиці 4.19.

Таблиця 4.19 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проєкт першопрохідцем ринку?	Чи буде компанія намагатися охопити всю базу потенційних конкурентів?	Чи буде компанія конкурувати за основними характеристиками товару (якими)?	Стратегія конкурентної поведінки
1	Ні (ринку існує, але ніша є недостатньо заповненою)	Ні, орієнтація на окремі сегменти	Так, за ефективністю очищення, екологічною безпекою та сервісом	Стратегія диференціації

Отримані результати свідчать, що для стартап-проєкту *PhotoClean Water* найбільш доцільною є стратегія диференціації, яка базується на нецінових конкурентних перевагах. Основними характеристиками, за якими здійснюється конкуренція, є ефективність фотокаталітичного очищення, екологічна безпека технології та наявність інженерного й сервісного супроводу. Обрана стратегія

конкурентної поведінки узгоджується з базовою стратегією розвитку та забезпечує можливість стабільного позиціонування проєкту на ринку.

Для обґрунтування споживчої цінності стартап–проєкту PhotoClean Water та визначення його конкурентних переваг доцільно встановити відповідність між ключовими потребами потенційних споживачів, вигодами, які пропонує товар, та перевагами порівняно з існуючими технологічними рішеннями. Такий підхід відповідає вимогам методичних вказівок і дозволяє систематизувати маркетингові аргументи з позицій цільових груп клієнтів. У таблиці 4.9 наведено узагальнену характеристику взаємозв'язку між потребами споживачів, вигодами фотокаталітичної технології та її ключовими конкурентними перевагами.

Таблиця 4.20 – Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1	Ефективне видалення фармацевтичних мікрозабруднювачів зі стічних вод	Глибока деградація фармацевтичних сполук до нетоксичних продуктів	Повна мінералізація забруднювачів на відміну від мембранних і сорбційних методів
2	Відповідність екологічним нормам та вимогам контролю	Зниження екологічних ризиків та підвищення рівня екологічної безпеки	Відсутність вторинних токсичних відходів порівняно з біологічними та реагентними методами
3	Мінімізація експлуатаційних витрат	Відсутність витрат на хімічні реагенти та їх утилізацію	Безреагентний характер технології порівняно з хлоруванням та озонуванням
4	Можливість інтеграції в існуючі системи очищення	Швидке впровадження без повної реконструкції очисних споруд	Модульна конструкція фотокаталітичних установок
5	Стабільність роботи системи у довгостроковій перспективі	Зменшення витрат на обслуговування та ремонт	Використання стабільних фотокаталізаторів ZnO/ TiO ₂ з тривалим терміном експлуатації
6	Очищення стічних вод при низьких концентраціях забруднювачів	Підвищення ефективності доочищення	Висока активність фотокаталізу навіть при мікроконцентраціях, де біологічні методи малоефективні

Наведені у таблиці дані свідчать, що стартап–проєкт *PhotoClean Water* орієнтований на задоволення актуальних потреб споживачів, пов'язаних з

ефективним видаленням фармацевтичних мікрозабруднювачів, зниженням екологічних ризиків та оптимізацією експлуатаційних витрат. Запропоновані вигоди безпосередньо впливають із технологічних особливостей фотокаталітичного процесу та відрізняють дане рішення від традиційних мембранних, сорбційних і біологічних методів очищення.

Ключові конкурентні переваги фотокаталітичної технології полягають у здатності до повної мінералізації забруднювачів без утворення вторинних відходів, безреагентному характері процесу та можливості ефективної роботи при низьких концентраціях фармацевтичних сполук. Модульна конструкція установок забезпечує простоту інтеграції у наявні системи очищення, що є важливим чинником для потенційних замовників у промисловому та комунальному секторах.

Таким чином, аналіз відповідності потреб, вигод і конкурентних переваг підтверджує доцільність вибраного маркетингового позиціонування стартап-проєкту PhotoClean Water та узгоджується з результатами конкурентного аналізу і SWOT-аналізу. Отримані результати можуть бути використані як основа для подальшого формування маркетингової стратегії та обґрунтування вибору цільових сегментів ринку.

Для формалізованого опису товарної пропозиції стартап-проєкту PhotoClean Water відповідно до вимог методичних вказівок доцільно застосувати трирівневу модель товару. Використання даної моделі дозволяє послідовно визначити сутність товару як споживчої вигоди, окреслити його характеристики у реальному виконанні та встановити елементи підкріплення, що формують цінність продукту на етапах до продажу та після продажу. У таблиці 4.21 наведено опис трьох рівнів моделі товару для фотокаталітичної системи очищення стічних вод від фармацевтичних мікрозабруднювачів, а також зазначено підхід до захисту технології від копіювання.

Таблиця 4.21 – Опис трьох рівнів моделі товару стартап–проекту PhotoClean Water

Рівні товару	Сутність та складові
I. Товар за задумом	Опис базової потреби споживача, яку задовольняє товар, та основної функціональної вигоди. Базовою потребою є ефективне очищення стічних вод від фармацевтичних мікрозабруднювачів, які не видаляються традиційними методами. Основна функціональна вигода полягає у глибокій деградації фармацевтичних сполук до екологічно безпечних продуктів без утворення вторинних відходів.
II. Товар у реальному виконанні	Властивості / характеристики: фотокаталітичний модуль очищення стічних вод; використання фотокаталізаторів на основі ZnO/TiO ₂ ; модульна конструкція; можливість інтеграції у наявні системи очищення; робота під дією ультрафіолетового або видимого світла. М/Нм: матеріальні та нематеріальні складові – обладнання, технологічна схема, методика експлуатації. Вр/Тх/Тл/Е/Ор: виробничі та технологічні параметри (продуктивність, енерговитрати), технічні умови експлуатації, екологічні характеристики, організація процесу очищення. Якість: відповідність чинним екологічним нормативам, контроль параметрів очищення, лабораторне та дослідно–промислове тестування ефективності. Пакування: фотокаталітичні модулі постачаються у вигляді стаціонарних або контейнерних блоків відповідно до умов експлуатації. Марка: організація–розробник – стартап <i>PhotoClean Water</i> .
III. Товар із підкріпленням	До продажу: інженерні консультації, аналіз складу стічних вод, підбір конфігурації фотокаталітичної системи, техніко–економічне обґрунтування. Після продажу: монтаж і пусконаладжувальні роботи, навчання персоналу замовника, технічний супровід, моніторинг ефективності очищення, рекомендації з оптимізації режимів роботи.
Захист від копіювання	Потенційний товар захищається за рахунок ноу–хау технологічних рішень, унікальних параметрів фотокаталітичного процесу, технічної документації, а також можливості патентування окремих конструктивних та технологічних елементів.

Як видно з таблиці 4.21, на рівні «товару за задумом» ключовою цінністю є вирішення проблеми, яка не забезпечується традиційними методами очищення, а саме – ефективне видалення фармацевтичних мікрозабруднювачів зі стічних вод із мінімізацією екологічних ризиків. Рівень «товару у реальному виконанні» конкретизує товар як модульну фотокаталітичну установку з визначеними технологічними характеристиками, що забезпечують інтеграцію рішення в існуючі системи очищення та контроль результатів очищення відповідно до вимог якості. Рівень «товару з підкріпленням» підсилює конкурентоспроможність проекту за рахунок інженерного супроводу на етапі

впровадження, навчання персоналу та сервісної підтримки після введення системи в експлуатацію, що є критично важливим для технологічно складних B2B-рішень. Окремо визначений підхід до захисту від копіювання (ноу-хау, технічна документація та можливість патентування окремих елементів) формує передумови збереження технологічної унікальності та підтримки конкурентних переваг у процесі комерціалізації.

Визначення меж встановлення ціни на товар або послугу стартап-проєкту PhotoClean Water є важливим етапом формування маркетингової стратегії та здійснюється з урахуванням рівня цін на товари-замінники і товари-аналоги, платоспроможності цільових груп споживачів, а також особливостей B2B-ринку екологічних інженерних рішень. Такий підхід відповідає вимогам методичних вказівок і дозволяє обґрунтувати верхню та нижню межі ціноутворення без застосування необґрунтованих маркетингових припущень. У таблиці 4.22 наведено порівняльну характеристику цінових орієнтирів для встановлення вартості товару/послуги стартап-проєкту.

Таблиця 4.22– Визначення меж встановлення ціни на товар/послугу стартап-проєкту PhotoClean Water

№ п/п	Рівень цін на товари-замінники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
1	30–80 тис. грн за модуль або етап очищення (традиційні біологічні методи)	120–250 тис. грн (мембранні та комбіновані системи очищення)	Середній–високий (фармацевтичні підприємства, медичні заклади)	Нижня межа: 80–100 тис. грн; Верхня межа: 180–220 тис. грн
2	70–120 тис. грн (реагентні методи доочищення)	250–400 тис. грн (інжинірингові комплексні рішення міжнародних компаній)	Середній (комунальні очисні споруди)	Нижня межа: 100–120 тис. грн; Верхня межа: 180–200 тис. грн

Наведені у таблиці 4.22 дані свідчать, що формування ціни на товар або послугу стартап-проєкту PhotoClean Water доцільно здійснювати в межах між вартістю традиційних технологій очищення та цінами на високовартісні

мембранні або комплексні інжинірингові рішення. Такий підхід дозволяє забезпечити конкурентоспроможність фотокаталітичної технології з урахуванням її інноваційного характеру та екологічних переваг.

Нижня межа ціни визначається необхідністю покриття витрат на впровадження та технічний супровід системи, а також порівнянністю з існуючими товарами–замінниками. Верхня межа ціни обмежується рівнем платоспроможності цільових груп споживачів і наявністю на ринку дорожчих аналогів, зокрема мембранних та комбінованих систем очищення. Таким чином, запропоновані цінові межі відповідають ринковим умовам, результатам конкурентного аналізу та загальній маркетинговій стратегії стартап–проєкту.

Формування збутової політики стартап–проєкту *PhotoClean Water* здійснюється з урахуванням специфіки закупівельної поведінки цільових клієнтів, характерної для B2B–ринку інженерних та екологічних технологій. Вибір оптимальної системи збуту визначається складністю товару, необхідністю індивідуального технічного супроводу та прийняттям рішення про закупівлю на основі техніко–економічного обґрунтування. У таблиці 4.23 наведено характеристику закупівельної поведінки цільових клієнтів, функцій збуту постачальника, а також визначено оптимальну глибину та систему збуту для стартап–проєкту.

Наведені у таблиці 4.23 характеристики свідчать, що для стартап–проєкту *PhotoClean Water* найбільш доцільним є використання прямого каналу збуту без залучення посередників. Такий підхід обумовлений високою технологічною складністю фотокаталітичної системи, необхідністю індивідуального підбору технічних рішень та важливістю інженерного супроводу на всіх етапах взаємодії з клієнтом. Прямий збут дозволяє забезпечити тісний контакт із замовником, оперативно адаптувати технологію під конкретні умови експлуатації та формувати довгострокові партнерські відносини.

Таблиця 4.23 – Характеристика збутової політики стартап–проєкту PhotoClean Water

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
1	Раціональна, колегіальне прийняття рішень, потреба у техніко–економічному обґрунтуванні	Консультавання, аналіз потреб замовника, технічне проєктування рішення	Прямий канал	Прямий збут від розробника до замовника
2	Довгий цикл прийняття рішення, орієнтація на надійність та відповідність нормативам	Підготовка технічної документації, участь у погодженнях, демонстрація ефективності	Прямий канал	Інжинірингова модель збуту
3	Індивідуальні вимоги до конфігурації товару	Адаптація продукту, інтеграція у наявні системи очищення	Прямий канал	Проєктно–орієнтований збут
4	Орієнтація на довгострокову експлуатацію та сервіс	Пусконаладжувальні роботи, навчання персоналу, сервісний супровід	Прямий канал	Сервісно–орієнтована система збуту

Функції збуту у межах обраної системи виходять за межі традиційного продажу та включають консультаційну, проєктну та сервісну складові. Такий підхід відповідає особливостям закупівельної поведінки цільових клієнтів, для яких ключовими чинниками є технічна надійність, відповідність нормативним вимогам та економічна доцільність впровадження. Отже, запропонована система збуту узгоджується із загальною маркетинговою стратегією стартап–проєкту та забезпечує умови для ефективної комерціалізації фотокаталітичної технології.

Комунікаційна політика стартап–проєкту PhotoClean Water формується з урахуванням специфіки поведінки цільових клієнтів та особливостей прийняття рішень на B2B–ринку екологічних та інженерних технологій. Вибір каналів комунікації, позицій для позиціонування та концепції рекламного звернення здійснюється на основі необхідності інформування потенційних споживачів про

технологічні та екологічні переваги фотокаталітичного очищення, а також формування довіри до інноваційного рішення. У таблиці 4.24 наведено характеристику основних елементів комунікаційної політики стартап–проєкту.

Таблиця 4.24 – Характеристика основних елементів комунікаційної політики стартап–проєкту

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
1	Раціональна поведінка, орієнтація на технічні та економічні показники	Професійні конференції, науково–технічні семінари	Інноваційність та наукова обґрунтованість технології	Інформування про принцип дії та ефективність фотокаталізу	Технологічна обґрунтованість і доказовість
2	Колегіальне прийняття рішень	Галузеві виставки, ділові зустрічі, прямі переговори	Надійність та відповідність нормативним вимогам	Формування довіри до технології	Акцент на відповідність стандартам і практичний досвід
3	Обережність щодо впровадження нових технологій	Професійні видання, наукові публікації	Екологічна безпека та відсутність вторинних відходів	Зменшення сприйняття ризиків	Демонстрація екологічних переваг
4	Орієнтація на довгострокову експлуатацію	Персональні консультації, демонстраційні проєкти	Економічна доцільність у довгостроковій перспективі	Обґрунтування економічної ефективності	Порівняльний аналіз витрат протягом життєвого циклу

Наведені у таблиці 4.24 дані свідчать, що комунікаційна політика стартап–проєкту PhotoClean Water має бути орієнтована на професійні та спеціалізовані канали взаємодії, характерні для B2B–ринку. Основний акцент у комунікаціях робиться на інформуванні потенційних клієнтів про технологічні, екологічні та економічні переваги фотокаталітичного очищення, а також на формуванні довіри до інноваційного рішення.

Обрані позиції для позиціонування та концепції рекламних звернень не мають рекламно–споживчого характеру, а базуються на доказовості, технічній

обґрунтованості та відповідності нормативним вимогам. Такий підхід узгоджується зі специфікою поведінки цільових клієнтів, для яких ключовими чинниками прийняття рішень є надійність технології, її екологічна безпека та економічна доцільність впровадження. Отже, запропонована комунікаційна політика відповідає загальній маркетинговій стратегії стартап-проєкту та вимогам методичних вказівок.

4.5. Висновки до розділу 4

У результаті проведеного аналізу встановлено, що стартап-проєкт PhotoClean Water має реальні передумови для ринкової комерціалізації. Проведений аналіз ринкового середовища та цільових сегментів свідчить про наявність попиту на інноваційні технології очищення стічних вод від фармацевтичних мікрозабруднювачів, що зумовлено посиленням екологічних вимог, зростанням обсягів фармацевтичного виробництва та недостатньою ефективністю традиційних методів очищення. Динаміка розвитку ринку екологічних інженерних рішень, а також орієнтація потенційних споживачів на довгострокове зниження екологічних і регуляторних ризиків створюють передумови для економічної доцільності та рентабельності впровадження запропонованої технології.

Оцінка перспектив упровадження стартап-проєкту показала, що найбільш привабливими потенційними групами клієнтів є фармацевтичні підприємства та медичні заклади, для яких характерна достатня платоспроможність і зацікавленість у спеціалізованих рішеннях доочищення. Разом з тим, ідентифіковано певні бар'єри входження на ринок, зокрема необхідність техніко-економічного обґрунтування, тривалий цикл прийняття рішень та обмежений досвід промислової експлуатації фотокаталітичних систем в Україні. Незважаючи на наявність конкуренції з боку усталених міжнародних компаній та традиційних технологій очищення, конкурентоспроможність проєкту забезпечується його технологічною спеціалізацією, екологічними перевагами та можливістю інтеграції у наявні системи водоочищення.

На основі результатів SWOT-аналізу та порівняння стратегічних альтернатив для ринкової реалізації проєкту доцільно обрати інжинірингову та сервісну модель впровадження, яка передбачає поетапне надання технологічних і консультаційних послуг із подальшою можливістю масштабування. Такий варіант дозволяє мінімізувати фінансові ризики на початковому етапі, адаптувати технологію до конкретних умов експлуатації та поступово формувати портфель реалізованих проєктів, що є важливим для інноваційних технологій з обмеженим рівнем промислової апробації.

Загалом, результати проведеного аналізу підтверджують доцільність подальшої імплементації стартап-проєкту PhotoClean Water. Запропонована технологія має як науково-технічне, так і практичне обґрунтування, відповідає сучасним екологічним вимогам та може бути ефективно впроваджена у системи доочищення стічних вод за умови поетапної реалізації та використання обраної стратегії розвитку.

ВИСНОВКИ

У магістерській роботі виконано комплексне дослідження процесів фотокаталітичної деградації фармацевтичних забрудників у водних середовищах із застосуванням оксидних каталізаторів TiO_2 та ZnO . На основі проведеного огляду літератури встановлено, що фармацевтичні сполуки, зокрема парацетамол і диклофенак, належать до групи стійких мікрополлютантів, які зберігають токсичність у низьких концентраціях і практично не вилучаються традиційними методами очищення. Показано, що їх надходження у водні системи зумовлене побутовими та госпітальними стоками, фармацевтичними відходами, діяльністю промислових підприємств, недостатньою ефективністю очисних споруд і неналежним поводженням з простроченими лікарськими засобами. Виявлено, що фізичні, фізико–хімічні та біологічні методи очищення не забезпечують повної мінералізації фармацевтичних речовин і часто супроводжуються утворенням вторинних токсичних продуктів, що обґрунтовує необхідність використання методів інтенсивного окиснення. Аналіз сучасних досліджень підтвердив, що фотокаталітична деградація на основі напівпровідникових оксидів є перспективною технологією для видалення фармацевтичних забрудників завдяки утворенню активних радикальних частинок, високій стабільності каталізаторів та можливості досягнення глибокої мінералізації органічних речовин.

У ході експериментальних досліджень встановлено вплив основних параметрів процесу на ефективність фотокаталітичної деградації модельних забрудників. Показано, що рН водного середовища суттєво впливає на перебіг реакції: парацетамол інтенсивніше окиснюється за слабкокислих умов, тоді як диклофенак демонструє вищу швидкість деградації у нейтральному та слабколужному середовищі. Зростання концентрації фотокаталізатора до 0,75–1,0 г/дм³ сприяє збільшенню швидкості деградації обох забрудників, однак подальше збільшення призводить до екранізації світлового потоку та зниження ефективності. Встановлено, що інтенсивність УФ–випромінювання прямо

впливає на швидкість утворення активних радикальних частинок, які забезпечують перебіг процесу фотокаталітичного окиснення.

Отримані кінетичні залежності показали, що процес фотокаталітичної деградації парацетамолу і диклофенаку відповідає моделі псевдо-першого порядку. Розраховані константи швидкості та напівперіоди реакцій дозволили порівняти ефективність різних каталізаторів і встановити, що ZnO демонструє вищу активність щодо парацетамолу, тоді як TiO₂ є більш ефективним для деградації диклофенаку та характеризується вищою фотостабільністю впродовж тривалого опромінення. Аналіз залишкового органічного вуглецю підтвердив можливість досягнення значного ступеня мінералізації забрудників, що свідчить про екологічну результативність фотокаталітичного очищення.

На основі узагальнення експериментальних даних сформовано модель оптимізації параметрів фотокаталітичної системи, яка враховує специфіку забрудника, кислотність середовища, тип і концентрацію каталізатора та інтенсивність опромінення. Отримані результати мають практичне значення для проектування фотокаталітичних реакторів у системах очищення господарсько-побутових, госпітальних та фармацевтичних стічних вод, а також можуть бути використані для створення технологій замкненого водокористування і зменшення антропогенного навантаження на водні екосистеми.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kümmerer K. *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*. 3rd ed. Berlin: Springer; 2008. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-74664-5>
2. Oluwole A.O., Omotola E.O., Olatunji O.S. Pharmaceuticals and personal care products in water and wastewater: a review of treatment processes. *BMC Chemistry*. 2020;14(62). DOI: <https://doi.org/10.1186/s13065-020-00714-1>
3. Wydro U.O. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants: occurrence, fate and removal methods. *Sustainability*. 2024;16(1):169. DOI: <https://doi.org/10.3390/su16010169>
4. Ancient Egyptian Medical Texts [Електронний ресурс] // *World History Encyclopedia*. – 2017. – Режим доступу: <https://www.worldhistory.org/article/1015/ancient-egyptian-medical-texts/>.
5. *The Textbook of Pharmaceutical Medicine* / за ред. Дж. П. Гріффіна, Дж. О'Грейді, Ф. Веллса. – 5-те вид. – Лондон: BMJ Books, 2003. – 720 с.
6. Снідер В. *Drug Discovery: A History* / В. Снідер. – Гобокен, Нью-Джерсі: Wiley, 2005. – 480 с. – ISBN 978-0-471-89980-8.
7. Базельська конвенція про контроль за транскордонним перевезенням небезпечних відходів та їх видаленням [Електронний ресурс]: прийнята 22 берез. 1989 р., набрала чинності 5 трав. 1992 р. – Режим доступу: <https://www.basel.int/portals/4/basel%20convention/docs/text/baselconventiontext-e.pdf>
8. Expired medication: societal, regulatory and ethical aspects of a wasted opportunity / Ф. Алнахас, П. Єбоа, Л. Флідель, А. Ю. Абдін, К. Алхарет // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2020. – Т. 17, № 3. – С. 787. – DOI: 10.3390/ijerph17030787
9. Про затвердження Державних санітарно-протиепідемічних правил і норм щодо поводження з медичними відходами: наказ МОЗ України від 08 черв. 2015 р. № 325 [Електронний ресурс] // Верховна Рада України. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0771-15>

10. *Environmental Engineering: Environmental Health and Safety for Municipal Infrastructure* / Н. Л. Немеров, Ф. Дж. Агарді, П. Салліван, Дж. А. Сальвато. – Hoboken: Wiley, 2009. – 576 с. – ISBN 978–0–470–08305–5.

11. Plasma gasification of medical plastic waste to syngas in a greenhouse gas (CO₂) environment / А. Тамошюнас, М. Мілієшка, Д. Гімжаускайте, М. Айкас, Р. Усіла, К. Закараускас, С. Фендт, С. Бастек, Г. Шплітгофф // *Sustainability*. – 2025. – Т. 17, № 5. – С. 2040. – DOI: 10.3390/su17052040

12. Директива 2010/75/ЄС Європейського Парламенту та Ради про промислові викиди від 24 лист. 2010 р. [Електронний ресурс] // EUR–Lex. – Режим доступу: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32010L0075>

13. Про затвердження Порядку поводження з небезпечними відходами: постанова Кабінету Міністрів України від 17 лист. 1997 р. № 1120 [Електронний ресурс] // Верховна Рада України. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1120-97-%D0%BF>

14. Про охорону навколишнього природного середовища: закон України від 25 черв. 1991 р. № 1264–ХІІ [Електронний ресурс] // Верховна Рада України. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1264-12>

15. Про затвердження Інструкції про зміст і складання паспорта відходів: наказ Міністерства екології та природних ресурсів України від 07 квіт. 2005 р. № 122 [Електронний ресурс] // Верховна Рада України. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0440-05>

16. Регламент (ЄС) № 1907/2006 (REACH) щодо хімічних речовин [Електронний ресурс] // EUR–Lex. – Режим доступу: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32006R1907>

17. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers / Т. А. Тернесс // *Water Research*. – 1998. – Т. 32. – С. 3245–3260.

18. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data / Т. Геберер // *Toxicology Letters*. – 2002. – Т. 131. – С. 5–17.

19. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part I: environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients / Ц. Карлссон, А.-К. Йоганссон, Г. Аван, К. Бергман, Т. Кюлер // *Science of the Total Environment*. – 2006. – Т. 364. – С. 67–87.
20. Pharmaceuticals in the aquatic environment – a comparison of risk assessment strategies / Дж. П. Баунд, Н. Вулвудіс // *Chemosphere*. – 2004. – Т. 56. – С. 1143–1155.
21. Types and quantities of leftover drugs entering the environment via disposal to sewage – revealed by coroner records / І. С. Ругой, Ц. Г. Даутон // *Science of the Total Environment*. – 2007. – Т. 388. – С. 137–148.
22. Monitoring and long-term prediction for the refuse compositions and settlement in large-scale landfill / Ю. Чжао, З. Чен, Ц. Ши // *Waste Management & Research*. – 2001. – Т. 19. – С. 160–168.
23. Aspects regarding the pharmaceutical waste management in Romania / С. Бунгау та ін. // *Sustainability*. – 2018. – Т. 10. – С. 2788.
24. Assessment of environmental and health risks associated with / Ц. Бокропе, Ю. Бірарі, Т. Мақундлалі-Чаді, Т. Дуба, Н. Сумарі // *APCBEE Procedia*. – 2014. – Т. 9. – С. 36–41.
25. Pharmaceutical waste management an overview / А. Кадам, С. Патіл, С. Патіл, А. Тумкур // *Indian Journal of Pharmacy Practice*. – 2016. – Т. 9. – С. 2–8.
26. Research on Intelligent Sorting System Based on Machine Vision / Ю. Жі-Їн, В. Юе, В. Чен-лінь // School of Logistics, Beijing Institute of Material, Key Laboratory of Logistics System and Technology Beijing China. – 2009.
27. Productive and economical sorting of objects by low resolution camera / Р. Сагу, М. К. Свайн, К. Бігарі Свайн, Р. К. Патнайк // IEEE International Conference on Smart Technologies and Management for Computing, Communication, Controls, Energy and Materials (ICSTM), Veltech Dr. RR & Dr. SR University, Chennai, 2–4 August 2017. – 2017. – С. 290–294.
28. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions / Л. К. Адамс, Д. Ю. Ліон, П. Дж. Дж. Альварес // *Water Research*. – 2006. – Т. 40, № 19. – С. 3527–3532. – DOI: 10.1016/j.watres.2006.08.004

29. Health–care waste management practices: the case of Ho teaching hospital in Ghana / Ц. Афесі–Дей, М. Аппіа–Бремпонг, Е. Авуа // *Heliyon*. – 2023. – Т. 9, № 4. – С. e15514. – DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e15514

30. Intentions to ‘Reuse’ medication in the future modelled and measured using the theory of planned behavior / Г. Альгамад, П. Доньяй // *Pharmacy*. – 2020. – Т. 8, № 4. – С. 213. – DOI: 10.3390/pharmacy8040213

31. Management of wastes from hospitals: a case study in Pakistan / М. Алі, В. Ван, Н. Чаудрі // *Waste Management & Research*. – 2016. – Т. 34, № 1. – С. 87–90. – DOI: 10.1177/0734242X15616474

32. Hospital wastewater (HWW) treatment in low– and middle–income countries: A systematic review of microbial treatment efficacy / Н. Амін, Т. Фостер, Н. Т. Шимкі, Дж. Віллеттс // *Science of the Total Environment*. – 2024. – Т. 921. – С. 170994. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.170994

33. Household recycling knowledge, attitudes and practices towards solid waste management / А. А. Бабаї, Н. Алаві, Г. Гоудрзі, П. Теймурі, К. Ахмаді, М. Рафі // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2015. – Т. 102. – С. 94–100. – DOI: 10.1016/j.resconrec.2015.06.014

34. Biomedical waste management and its importance: a systematic review / Г. С. Бансод, П. Дешмукх // *Cureus*. – 2023. – Т. 15, № 2. – С. 1–7. – DOI: 10.7759/cureus.34589

35. How to decrease pharmaceuticals in the environment? A review / М. Цабан, П. Степновскі // *Environmental Chemistry Letters*. – 2021. – Т. 19. – С. 3115–3138. – DOI: 10.1007/s10311–021–01194–y

36. Biocide–tolerance and antibiotic–resistance in community environments and risk of direct transfers to humans: unintended consequences of community–wide surface disinfecting during COVID–19? / Б. Чен, Дж. Ган, Г. Дай та ін. // *Environmental Pollution*. – 2021. – Т. 283. – С. 117074. – DOI: 10.1016/j.envpol.2021.117074

37. Overview of eight medicine disposal products: report for San Francisco Department of the Environment / Community Environmental Health Strategies

(SEHS) [Электронный ресурс]. – 2017. – Режим доступа: https://sfenvironment.org/sites/default/files/fliers/files/overviewmedicinedisposalproducts_21april2017.pdf

38. Deterra drug deactivation and disposal pouches / Deterra [Электронный ресурс]. – 2022. – Режим доступа: <https://deterrasystem.com/products/pouches/>

39. DEA and partners announce results of 20th national prescription drug take back day / Drug Enforcement Administration (DEA) [Электронный ресурс]. – 2021. – Режим доступа: <https://www.dea.gov/press-releases/2021/05/03/dea-and-partners-announce-results-20th-national-prescription-drug-take>

40. Results / Drug Enforcement Administration (DEA) [Электронный ресурс]. – 2022. – Режим доступа: <https://www.dea.gov/takebackday#results>

41. Recommendation on the disposal of household pharmaceuticals collected by take-back events, mail-back, and other collection programs / Environmental Protection Agency (EPA) [Электронный ресурс]. – 2012. – Режим доступа: <https://rcrapublic.epa.gov/files/14833.pdf>

42. Collecting and disposing of unwanted medicines / Environmental Protection Agency (EPA) [Электронный ресурс]. – 2022. – Режим доступа: <https://www.epa.gov/hwgenerators/collecting-and-disposing-unwanted-medicines>

43. Drug disposal: dispose "Non-Flush List" medicine in trash / Food & Drug Administration (FDA) [Электронный ресурс]. – 2018. – Режим доступа: <https://www.fda.gov/drugs/disposal-unused-medicines-what-you-should-know/drug-disposal-dispose-non-flush-list-medicine-trash>

44. Disposal of unused medicines: what you should know / Food and Drug Administration (FDA) [Электронный ресурс]. – 2020. – Режим доступа: <https://www.fda.gov/drugs/safe-disposal-medicines/disposal-unused-medicines-what-you-should-know>

45. Drug disposal: FDA's flush list for certain medicines / Food and Drug Administration (FDA) [Электронный ресурс]. – 2020. – Режим доступа: <https://www.fda.gov/drugs/disposal-unused-medicines-what-you-should-know/drug-disposal-fdas-flush-list-certain-medicines#1/>

46. Disposal practices for unwanted residential medications in the United States / С. Т. Глассмейер, Е. К. Гінчі, С. Е. Беме та ін. // *Environment International*. – 2009. – Т. 35. – С. 566–572. – DOI: 10.1016/j.envint.2008.10.007

47. Safe disposal of prescription drugs / Government of Canada [Електронний ресурс]. – 2014. – Режим доступу: <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/safe-disposal-prescription-drugs.html>

48. Family expired medicine collection mechanism / Guangzhou Phar Holdings (GPHL) [Електронний ресурс]. – 2018. – Режим доступу: <http://en.gpc.com.cn/article/199.html>

49. Emerging Contaminants in the Environment: Risk-Based Analysis for Better Management / Раві Найдю, Віктор Андрес Аріас Еспанья, Янью Лю, Джойтішна Джіт // *Chemosphere*. – 2016. – Т. 154. – С. 350–357. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.03.068

50. Understanding the Contribution of Environmental Factors in the Spread of Antimicrobial Resistance / Стефані Флетчер // *Environmental Health and Preventive Medicine*. – 2015. – Т. 20, № 4. – С. 243–252. – DOI: 10.1007/s12199-015-0468-0

51. Analysis fate and removal of pharmaceuticals in the water cycle / М. Петовіч, Д. Барселло // *Comprehensive Analytical Chemistry*. – Amsterdam: Elsevier, 2007.

52. *Sortierung und recycling von Kunststoffabfällen in Österreich: Status 2019 (Sorting and recycling of plastic waste in Austria: status 2019)* / Federal Environmental Agency of Austria (UBA) [Електронний ресурс]. – 2nd edn. – Report rep-0744. – Viena: UBA, 2021.

53. Practice, awareness and opinion of pharmacists toward disposal of unwanted medications in Kuwait / Е. Абагуссейн, М. Вагіді, С. Коші // *Saudi Pharmaceutical Journal*. – 2012. – Т. 20. – С. 195–201.

54. Site investigation on medical waste management practices in northern Jordan / Ф. Абдулла, Г. Абу Кдайс, А. Рабі // *Waste Management (Oxford)*. – 2008. – Т. 28. – С. 450–458.

55. *Country Report on the solid waste management in Jordan* / Г. Абу Кдайс, К. Аль Фаез, М. Аль-Хашашне. – Jordan: SWEEPNET, 2010.

56. Efficiency and effectiveness of medical waste management performance, health sector and its impact on environment in Jordan applied study / М. Аль-Габаш, А. Аль-Зу'би // *World Applied Sciences Journal*. – 2012. – Т. 19, № 6. – С. 880–893.

57. Antibiotic resistance and its cost: Is it possible to reverse resistance? / Д. I. Андерссон, Д. Г'юз // *Nature Reviews Microbiology*. – 2010. – Т. 88. – С. 260–271.

58. Pharmaceuticals in the Environment / Клаус Кюммерер // *Annual Review of Environment and Resources*. – 2010. – Т. 35, № 1. – С. 57–75. – DOI: 10.1146/annurev-environ-052809-161223

59. Andreozzi R., Marotta R., Paxéus N. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*. 2003;50(10):1319–1330. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00769-5](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00769-5)

60. Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Research*. 2010;44(10):2997–3027. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>

61. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*. 1995;95(3):735–758. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00035a013>

62. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*. 2000;1(1):1–21. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)

63. Nakata K., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*. 2012;13(3):169–189. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>

64. Navidpour A.H. et al. Photocatalytic degradation of pharmaceutical residues by TiO₂ nanostructures. *Nanomaterials*. 2024;14(2):135. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano14020135>

65. Teixeira S., Gurke R., Eckert H., Kühn K., Fauler J., Cuniberti G. Photocatalytic degradation of pharmaceuticals in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2016;4(1):287–292. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.10.045>

66. Tanveer M. et al. Photocatalytic degradation of ibuprofen using TiO₂ and ZnO. *Water Environment Research*. 2019;91(10):1193–1204. DOI: <https://doi.org/10.1002/wer.1104>
67. Teixeira S. et al. Photocatalytic treatment of pharmaceuticals in hospital wastewaters. *Water*. 2019;11(10):2165. DOI: <https://doi.org/10.3390/w11102165>
68. Janani F.Z. et al. ZnO–Zn₂TiO₄ heterostructure for pharmaceutical degradation. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023;30:81403–81416. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22791-6>
69. Топоровська Л.М., Турко Б.І., Капустяник В.М. Мікрострижні ZnO як ефективний матеріал для фотоелектрокаталітичного очищення води. *Журнал фізичних досліджень*. 2020;24(3):3701. DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.24.3701>
70. Данилюк Н.В. Фотокаталітичне руйнування антибіотиків. Матеріали VII Всеукраїнської конференції «Актуальні задачі хімії». Житомир; 2023. С. 51–52. URL: <https://eprints.zu.edu.ua/37358/1/12.pdf>
71. Лекція: Фотокаталізатори та фотокаталітичні методи очищення води. Прикарпатський НУ ім. В. Стефаника; 2017. URL: <https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2018/04/Лекція-9.pdf>
72. Козьма А.А. Деякі аспекти сучасного фотокаталізу. *Chemistry & Materials Science*. 2024. URL: <https://media.neliti.com/media/publications/625539-deiaki-aspekti-suchasnogo-fotokatalizu.pdf>
73. Воробець В., та ін. Електро– та фотокаталітичні властивості TiO₂–ZnO–Ag. *Поверхня: фізика, хімія, механіка*. 2008;14:382–390. URL: <https://surfacezbir.com.ua/index.php/surface/article/view/295>
74. Алі С.Г. Фотокаталітична активність дефектного TiO₂–х для очищення води. *Хімія і технологія речовин*. НУ «Львівська політехніка». URL: <https://science2016.lp.edu.ua/uk/chcht/fotokatalitychna-aktyvnist-defektnogo-tio2-x>
75. Зажигалов В. та ін. Модифікація композиції TiO₂/WO₃ та її фотокаталітичні властивості. *Український хімічний журнал*. 2025. URL: <https://ucj.org.ua/index.php/journal/article/download/708/357>

76. Біла О.В. Фотокаталітичні властивості TiO_2 при очищенні води. Магістерська робота. НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського»; 2019. URL: https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/31574/1/Bila_magistr.pdf

77. Айрапетян Т.С. *Водопостачання і очистка стічних вод: конспект лекцій*. ХНУМГ ім. О.М. Бекетова; 2021. URL: https://eprints.kname.edu.ua/59678/1/2021_ПЕЧ_59_Л_Конспект.pdf

78. Мокієнко А.В. Сонячна дезінфекція питної води. Наукова праця. ОАУ; 2025. URL: https://eprints.oa.edu.ua/id/eprint/9665/1/Dezinfeksiia_pytnoi_vody.pdf

79. Бондарчук О., та ін. Фізико-хімічні методи очищення води. Електронний підручник. Луцький НТУ. URL: https://elib.lntu.edu.ua/sites/default/files/elib_upload/Бондарчук/page8.html

80. Прикарпатський НУ. Курс «Photocatalysis» (BK14–1). 2021. URL: <https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2021/05/BK14-1-Photocatalysis.pdf>

81. Essential micro-foundations for contemporary business operations: top management tangible competencies, relationship-based business networks and environmental sustainability / П. Ахтар, З. Хан, Дж. Г. Фринас, Ю. К. Цзе, Р. Рао-Ніколсон // *British Journal of Management*. – 2018. – Т. 29, № 1. – С. 43–62. – DOI: 10.1111/1467–8551.12233

82. Recent advances in tree root mapping and assessment using non-destructive testing methods: a focus on ground penetrating radar / А. М. Алані, Л. Лантіні // *Surveys in Geophysics*. – 2020. – Т. 41, № 3. – С. 605–646. – DOI: 10.1007/s10712–019–09548–6

83. Can we create a circular pharmaceutical supply chain (CPSC) to reduce medicines waste? / А. Альшемарі, Л. Брін, Г. Квінн, У. Сівараджа // *Pharmacy*. – 2020. – Т. 8, № 4. – С. 221. – DOI: 10.3390/pharmacy8040221

84. Instructional designers guided by external representations in a design process / Дж. Баакі, Т. Луо // *International Journal of Technology and Design Education*. – 2019. – Т. 29, № 3. – С. 513–541. – DOI: 10.1007/s10798–018–09493–2

85. *Fundamentals of hydromechanics: the theory and tasks* / Н. Сульїч. – Tuzla: University of Tuzla, 2014.
86. *Hydrotechnics – solved tasks and theoretical bases* / Н. Сульїч. – Tuzla: University of Tuzla, 2018.
87. Chapter 3.7 – Hyperspectral imaging as a part of pharmaceutical product design / J. Botker, J. H. Wu, J. Rantanen // *Data Handling in Science and Technology*. – 2019. – Т. 43. – С. 567–582.
88. Improving drum sieve performance in lightweight packaging waste recycling by automatic parameter adjustment through 3D laser triangulation–based process monitoring / Х. ЧЕН, Н. КРЕЛЬ, Б. ГОФМАНН та ін. // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2023. – Т. 192. – С. 106924.
89. Enabling mechanical recycling of plastic bottles with shrink sleeves through near–infrared spectroscopy and machine learning algorithms / Н. Chen, N. Krell, M. Althaus et al. // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2023. – Т. 188. – С. 106719.
90. Regulation of the European Parliament and of the Council on packaging and packaging waste, amending Regulation (EU) 2019/1020 and Directive (EU) 2019/904, and repealing Directive 94/62/EC (Text with EEA relevance) [Електронний ресурс]. – Document 52022PC0677. – Brussels: EUR–Lex, 2022. – Режим доступу: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52022PC0677&qid=1677599742471>
91. Sensor–based particle mass prediction of lightweight packaging waste using machine learning algorithms / Н. КРЕЛЬ, Х. ЧЕН, А. МАГМУМІ та ін. // *Waste Management*. – 2021. – Т. 136. – С. 253–265.
92. Optical sensors and machine learning algorithms in sensor–based material flow characterization for mechanical recycling processes: A systematic literature review / Н. КРЕЛЬ, Х. ЧЕН, К. ГРЕЙФФ та ін. // *Waste Management*. – 2022. – Т. 149. – С. 259–290.
93. Assessment of sensor–based sorting performance for lightweight packaging waste through sensor–based material flow monitoring: Concept and preliminary results / Н. КРЕЛЬ, Т. ДІТЛЬ, А. МАГМУМІ та ін. // *Proceedings of 9th Sensor–Based Sorting and Control 2022*, Aachen, Germany, 13–14 April 2022. – 2022.

94. Near–infrared–based determination of mass–based material flow compositions in mechanical recycling of post–consumer plastics: Technical feasibility enables novel applications / Н. Крель, Х. Чен, Б. Кюпперс та ін. // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2023. – Т. 191. – С. 106873.

95. Towards digital twins of waste sorting plants: Developing data–driven process models of industrial–scale sensor–based sorting units by combining machine learning with near–infrared–based process monitoring / Н. Крель, А. Магмумі, Т. Дітль та ін. // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2024. – Т. 200. – С. 107257.

96. Маркетинг стартап–проектів: навчальний посібник для усіх спеціальностей другого освітнього ступеню «магістр» / С. О. Солнцев, О. В. Зозульов, Н. В. Юдіна, Т. О. Царьова, Н. В. Язвінська ; за заг. ред. С.О. Солнцева ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 218 с. URL : <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/27437>

97. Розроблення стартап–проекту: Методичні рекомендації до виконання розділу магістерських дисертацій для студентів інженерних спеціальностей / За заг. ред. О.А. Гавриша. Київ : НТУУ «КПІ», 2016. 28 с.

98. Semeniuk, S., Levytskyi, V., Fomina, O., Fedorchenko, K., Yudina, N., Ratynskiy, V., Shcherbatiuk, O., Bendiuh, V., & Zhurakivska, Y. (2024). Overcoming barriers to digitalization of small and medium–sized enterprises under martial law. *Eastern–European Journal of Enterprise Technologies*, 3(13 (129), 57–69. <https://doi.org/10.15587/1729–4061.2024.304997> <https://journals.urau.ua/eejet/article/view/304997>.

99. Yudina N. V. Methods of the Startup–Project Developing Based on ‘the Four–Dimensional Thinking’ in Information Society // *Marketing and Management of innovations*. 3’2017, P. 245–256. DOI:10.21272/mmi.2017.3–23 <http://mmi.fem.sumdu.edu.ua/journals/2017/3/245–256>.

100. Yudina, N. Economic “Butterfly” and Futurology of the War in Ukraine. *Economic Bulletin Of National Technical University Of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"*. Kyiv: Management And Marketing Faculty Of National Technical University Of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”,

2022. №23 (2022). PP. 77–82. DOI: <https://doi.org/10.20535/2307-5651.23.2022.264637>.

101. Yudina, N. Algorithm Of Marketing Decision Making. *Economic Bulletin Of National Technical University Of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"*. Kyiv: Management And Marketing Faculty Of National Technical University Of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, 2022. №22 (2022). PP. 1–9. DOI: <https://doi.org/10.20535/2307-5651.22.2022.260163>.

102. Yudina, N. Future Study Implementation Into Marketing Activity Of Companies. *Economic Bulletin Of National Technical University Of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"*. Kyiv: Management And Marketing Faculty Of National Technical University Of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, 2021. №19 (2021). PP. 1–9 URL: <http://ev.fmm.kpi.ua/article/view/240315>.

103. Yudina, N., Pidlisna, O. Marketing Perception Of Technological Uncertainty By Decision–Makers. *Economic Bulletin Of National Technical University Of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"*. Kyiv: Management And Marketing Faculty Of National Technical University Of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, 2021. №18 (2021). PP. 1–10. DOI: <https://doi.org/10.20535/2307-5651.18.2021.238105>.

104. Yudina, N., Instrumenty Zarządzania Przyszłością. *Marketing Instytucji Naukowych I Badawczych*, Vol. 38, Issue 4,, 2020, Sieci Badawczej Łukasiewicz – Instytutu Lotnictwa. Poland, Warszawa, p. 1–19 ISSN 2353–8503 eISSN 2353–8414. http://minib.pl/wp-content/uploads/2020/12/4-Yudina_pl.pdf. DOI: 10.2478/minib-2020-0027.

105. Yudina, N. Business Forecasting of Marketing Activity Riskiness of Companies in Markets. *Economic Bulletin of National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"*. №17(2020). P. 372–383. URL: <http://ev.fmm.kpi.ua/article/view/216380/>

Додаток 1.

