

УДК 537.528+541.15

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ИБУПРОФЕНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА В КИСЛОРОДЕ

© 2024 г. А. А. Извекова^а, А. А. Гущин^а, П. А. Иванова^а,
Е. Ю. Квиткова^а, А. А. Игнатъев^а, В. В. Рыбкин^{а, *}

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

*E-mail: rybkin@isuct.ru

Поступила в редакцию 08.08.2023 г.

После доработки 19.09.2023 г.

Принята к публикации 19.09.2023 г.

Исследованы кинетические закономерности разложения ибупрофена (ИБ) в его водном растворе под действием на него диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления в потоке кислорода. Диапазон концентраций составлял (8.6–42.8) мг/л, а диапазон мощностей, вкладываемых в разряд, был (7–57) Вт. Обнаружено, что процесс разложения формально описывается кинетическим уравнением 1-го кинетического порядка по концентрации ибупрофена. Определены скорости разложения, эффективные константы скоростей разложения и степени разложения. При фиксированной мощности разряда константы не зависят от начальной концентрации раствора. Типичные значения констант скоростей составляют $\sim(0.2–0.7) \text{ с}^{-1}$. На основе этих данных рассчитаны энергетические выходы и степени разложения при различных мощностях разряда (токах разряда). Величины энергетических выходов разложения лежат в диапазоне $(4–9) \times 10^{-3}$ молекул на 100 эВ вложенной энергии. А степени разложения достигают 100%. Обнаружено, что в результате разложения ИБ образуются карбоновые кислоты и альдегиды.

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

DOI: 10.31857/S0023119324020127 EDN: VRQGPW

ВВЕДЕНИЕ

Повсеместное использование фармацевтических препаратов привело к тому, что они обнаруживаются во всех водных системах — в реках, озерах, морях и подземных водах [1]. Очистка воды от фармацевтических препаратов осложнена тем, что многие из них ингибируют биологическую деградацию, делая невозможным эффективную работу соответствующих очистных сооружений. К таким препаратам относится ибупрофен (ИБ) — (2-[3-(метилпропил)фенил]пропановая кислота). Это соединение относится к нестероидным противовоспалительным лекарственным (НПВЛ), которые являются наиболее потребляемыми препаратами во всем мире [2]. В некоторых странах, такие как Финляндия, Испания и Швеция, ИБ является самым популярным препаратом для обезболивания [3]. Из-за большого спроса на него во всем мире ежегодно синтезируется более 15 кт этого препарата [4]. В силу этого, имеется проблема удаления ИБ из сточных вод перед их сбросом.

Одним из эффективных методов очистки воды от органических соединений является использова-

ние неравновесной плазмы газовых разрядов, горящих либо над раствором, либо прямо в растворе [5, 6]. Использование такой плазмы является перспективным, поскольку ее воздействие обеспечивает высокую степень разложения любых органических веществ при низком потреблении энергии за короткие времена обработки и приводит к незначительному вторичному загрязнению [7]. Такого рода преимущества важны для практического применения и являются причиной того, что многочисленные исследовательские усилия сосредоточены на использовании плазмы, создаваемой различными видами разрядов, в качестве метода очистки воды.

Целью данной работы являлось определение возможностей диэлектрического барьерного разряда (ДБР) в кислороде для разложения ИБ в его водных растворах. Для этого были измерены степени разложения, энергетические затраты и кинетика процесса разложения. Работ по использованию ДБР атмосферного давления в кислороде нам неизвестно. Но имеются исследования по разложению ИБ в ДБР в воздухе и в других типах разрядов. Результаты этих

работ и их сравнение с нашими данными будут рассмотрены при обсуждении результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили водные растворы ибупрофена (чистота по данным хромато-масс анализа 99.5%, Shimadzu GCMS-QP 2010) с концентрацией в диапазоне 8.7–42.8 мг/л (0.042–0.21 ммоль/л). Водные растворы ИБ обрабатывались на установке ДБР с реактором коаксиального типа, схема которого детально приведена в [8]. Реактора представлял собой пирексовую трубку внутренним диаметром 22 мм, служившую диэлектрическим барьером. Внешний электрод длиной 12 см располагался на поверхности трубки. Внутренний электрод из алюминиевого сплава диаметром 8 мм был покрыт гидрофильной стеклотканью толщиной около 1 мм. Раствор стекал по стеклоткани в пленочном режиме. Объемная скорость потока раствора, поступающего в реактор, варьировалась в пределах 0.02–0.4 мл/с. В противоток раствору подавался технический кислород (99.8%) с расходом 3 см³/с при нормальных условиях. Время пребывания (контакта) раствора в зоне разряда (τ_R), определяли по соотношению:

$$\tau_R = \frac{\pi \cdot D \cdot h \cdot L}{Q}, \quad (1)$$

где D — диаметр покрытия из стекловолокна, h — толщина пленки раствора, $L = 12$ см — длина зоны разряда, Q — расход раствора. Толщина пленки жидкости рассчитывалась по уравнению, справедливому для ламинарного течения [9]:

$$h = \left(\frac{3\nu \cdot Q}{g \cdot \pi \cdot D} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

где ν — кинематическая вязкость, g — ускорение свободного падения.

Разряд возбуждался путем подачи высокого напряжения промышленной частоты (50 Гц). Напряжение измерялось с использованием высоковольтного зонда, а ток разряда определялся по падению напряжения на резисторе (100 Ом), последовательно включенном в цепь заземления. Оба сигнала одновременно записывались цифровым двухканальным осциллографом GW Instek GDS-2072 (Тайвань). Среднеквадратичное напряжение изменялось в диапазоне от 10 до 29 кВ. При этом среднеквадратичное значение разрядного тока составляло 0.7–2.0 мА. Мощность, вводимая в разряд, определялась путем интегрирования произведения волновых форм тока и напряжения за период.

Концентрация ИБ определялась спектрофотометрически (спектрофотометр СФ-56, Россия) по поглощению на длине волны 222 нм (максимум полосы поглощения [10]). Общее количество карбоксильных групп (карбоновых кислот) находили по поглощению на длине волны 500 нм соединения, образующегося при реакции карбоксильной группы с м-ванадатом аммония [11]. Калибровка проводилась по раствору уксусной кислоты. Суммарную концентрацию альдегидов измеряли люминесцентным методом (спектрофлуориметр Флюорат-02, Россия). Флуоресцентное вещество образовалось как продукт взаимодействия альдегида и 1,3-циклоксандиона в присутствии ионов аммония [12]. Для калибровки использовали растворы формальдегида.

Эксперимент заключался в получении зависимости концентрации того или иного вещества на выходе из реактора как функции времени контакта τ_R при заданной мощности разряда и известной концентрации на входе в реактор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений показали, что кинетика разложения ИБ хорошо описывается уравнением псевдо-первого кинетического порядка по концентрации ИБ (коэффициент детерминации $R^2 > 0.96$, рис. 1, 2)

$$n = n_m \cdot \exp(-K_D \cdot \tau_R), \quad (1)$$

где K_D — эффективная константа скорости разложения; n , n_m — концентрации ИБ на выходе и входе в реактор соответственно.

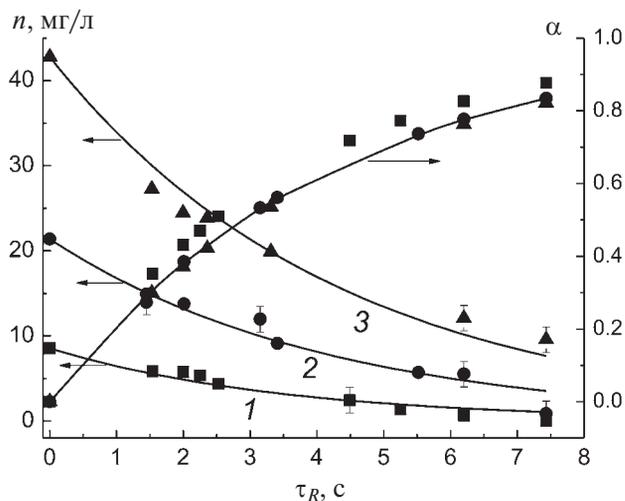


Рис. 1. Зависимость концентрации ИБ на выходе из реактора и степени разложения от времени контакта при вложенной мощности 11.6 Вт и разных концентрациях на входе в реактор. Точки — эксперимент. Линии — расчет по уравнению (1).

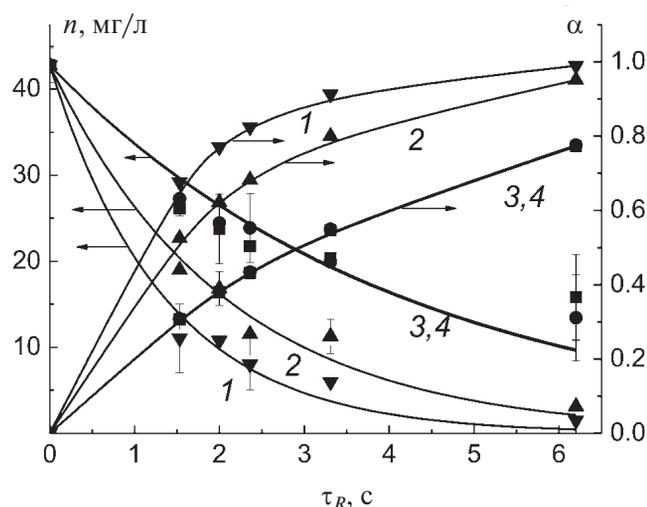


Рис. 2. Зависимость концентрации ИБ на выходе из реактора и степени разложения от времени контакта при разных вложенных мощностях. 1–4 — вложенные мощности 57.4, 32.3, 11.6 и 7 Вт соответственно. Точки — эксперимент. Линии — расчет по уравнению (1).

Отметим, что уравнение (1) справедливо, как показано в [13], для реактора идеального вытеснения, в котором происходит необратимое разложение вещества. На этих же рисунках приведены степени разложения α , рассчитанные как:

$$\alpha(\tau_R) = \frac{n_{in} - n(\tau_R)}{n_{in}}. \quad (2)$$

Найденные по данным рис. 1, 2 характеристики процесса разложения (константы скоростей, степени разложения, скорости разложения и энергетические характеристики) приведены в табл. 1. Поскольку кинетические зависимости не линейные, то скорости разложения приведены для времени контакта, стремящемся к нулю, а энергетические эффективности φ рассчитывали для степени разложения

$\alpha = 0.63$ (т.е. для $\tau_R = K_D^{-1}$), как это предложено в работе [14]. Для этого использовалось выражение:

$$\varphi = \frac{Q \cdot n_{in} \cdot 0.63 \cdot N_{AB} \cdot 1.6 \cdot 10^{-19} \cdot 100}{P}, \quad (3)$$

где Q — расход раствора в л/с, n_{in} — начальная молярная концентрация, моль/л, N_a — число Авогадро, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл заряд электрона, P — вкладываемая мощность в разряд, Вт.

При постоянной концентрации ИБ рост мощности, вкладываемой в разряд, приводит к росту скоростей разложения, констант скорости и степени разложения при практически неизменных энергетических выходах разложения (табл. 1). При максимальной мощности, используемой в работе, степень разложения достигает почти 100%. Такие зависимости связаны с тем, что рост мощности приводит к почти пропорциональному росту скоростей образования и увеличению концентраций активных частиц в газовой фазе, способных инициировать разложение ИБ (например, O_3 , $\cdot OH$, H_2O_2) [15]. Причиной такого роста является то, что увеличение мощности достигается за счет роста приложенного напряжения (увеличение приведенной напряженности электрического поля E/N) и тока разряда (увеличение концентрации электронов). При фиксированной мощности разряда (потоках активных частиц из плазмы в раствор) эффективная константа скорости не зависит от концентрации. Скорости разложения растут пропорционально концентрации ИБ. Это может быть, когда расходование активных частиц A^* , участвующих в разложении ИБ, не является основным каналом их гибели. Действительно, в этом случае для скорости разложения W можно записать:

$$W = \frac{J \cdot K}{\sum \omega_i + K \cdot [ИБ]} \cdot [ИБ], \quad (4)$$

Таблица 1. Параметры процесса разложения ибупрофена

Концентрация на входе в реактор, мг/л / (ммоль/л)	Мощность, Вт	Константа скорости, s^{-1}	Скорость, $mg \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$	Энергетическая эффективность, молекул/100 эВ	Степень разложения при $\tau_R = 7$ с
42.8/0.21	11.6	0.23 ± 0.02	9.8 ± 1	$(8 \pm 1) \times 10^{-3}$	0.8 ± 0.04
21.4/0.103	11.6	0.24 ± 0.02	5.1 ± 0.5	$(4.1 \pm 0.6) \times 10^{-3}$	0.81 ± 0.04
8.7/0.042	11.6	0.28 ± 0.03	2.4 ± 0.3	$(2.2 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	0.86 ± 0.04
42.8/0.21	7.0	0.24 ± 0.03	10.3 ± 1	$(13.2 \pm 2) \times 10^{-3}$	0.81 ± 0.04
42.8/0.21	11.6	0.24 ± 0.02	10.3 ± 1	$(8.5 \pm 1) \times 10^{-3}$	0.81 ± 0.04
42.8/0.21	32.3	0.49 ± 0.03	21 ± 1	$(9.2 \pm 1) \times 10^{-3}$	0.97 ± 0.01
42.8/0.21	57.4	0.74 ± 0.05	32 ± 2	$(8.8 \pm 1) \times 10^{-3}$	0.99 ± 0.01

где J — скорость поступления активных частиц из плазмы, [ИБ] — концентрация ИБ, $\sum \omega_i$ — сумма частот гибели A^* во всех процессах, исключая реакцию с ИБ, K — константа скорости реакции A^* с ИБ.

Из (4) следует, что первый порядок будет наблюдаться в случае, когда $\sum \omega_i \gg K \cdot [\text{ИБ}]$, а эффективная константа скорости будет равна $K_D = (J \cdot K) / \sum \omega_i$. Отметим, что псевдо первый порядок реакции наблюдался во всех известных нам работах, где исследовалась кинетика, независимо от типа разряда и вещества (см., например [16–19]).

Разложения ИБ в водном растворе при действии коронного импульсного разряда в воздухе исследовали в работе [20]. Раствор в буферном объеме 350 мл непрерывно циркулировал по системе с расходом $0.178 \text{ см}^3/\text{с}$. Кинетические зависимости разложения ИБ от времени обработки соответствовали 1-му кинетическому порядку. Но, в отличие от нашего случая, константы скорости зависели от начальной концентрации. Константы уменьшались от 2.4×10^{-3} до $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при росте начальной концентрации от 0.049 (10 мг/л) до 0.29 ммоль/л (60 мг/л) и мощности разряда 3 Вт. Максимальная степень разложения составила ~ 0.85 (при времени обработки ~ 30 мин), а энергетический выход -0.137 молекул на 100 эВ при начальной концентрации 20 мг/л (~ 0.1 ммоль/л). Отметим, что приведенные константы характеризуют реактор в целом, а не зону разряда, поскольку часть времени раствор находился в буферном объеме и не подвергался действию разряда. То есть константы для зоны разряда должны быть выше. По нашим оценкам время контакта с зоной разряда составляло ~ 3 с, а время пребывания раствора в буферном объеме составляло ~ 170 с. Поэтому можно ожидать, что константы скоростей для зоны разряда должны быть примерно в $170/3 \approx 57$ выше, т.е. $\sim (1.4-0.29) \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$. Эти значения кардинально не отличаются от величин, полученных нами.

В работе [21] разложение ИБ в ДБР в воздухе с циркуляцией раствора (0.125 л/мин) при начальной концентрации 60 мг/л и мощности 65 Вт. За время обработки ~ 16 мин достигалась степень разложения ~ 0.9 , а энергетическая эффективность составляла $\sim 5.7 \times 10^{-2}$ молекул на 100 эВ.

В работе [22] использовали ДБР в смеси $\text{Ag}:\text{O}_2 = (80:20)$ мощностью 200 Вт с циркуляцией раствора с начальной концентрацией 50 мг/л. За 10 мин воздействия разряда достигали почти 100% степени разложения, а энергетическая эффективность составила $\sim 6.0 \times 10^{-2}$ молекул на 100 эВ.

Таким образом, представленные данные показывают, что во всех исследованных разрядах и плаз-

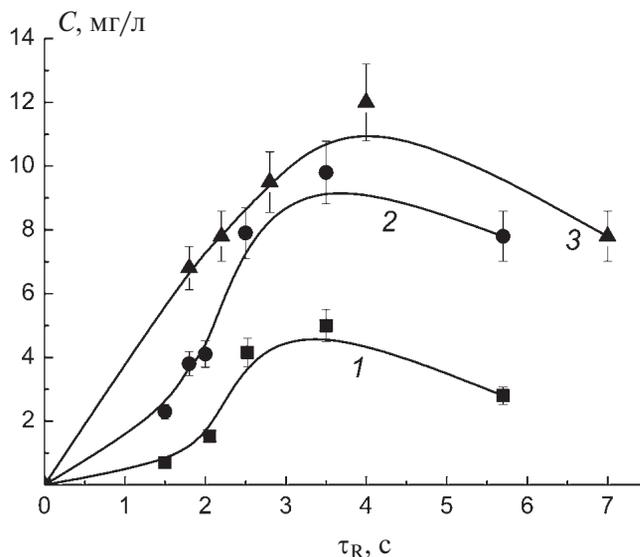


Рис. 3. Концентрация карбоксильных групп как функция времени контакта в пересчете на уксусную кислоту. Мощность 11.6 Вт. 1–3 — концентрации ИБ на входе в реактор 8.7, 21.4 и 42.8 мг/л соответственно.

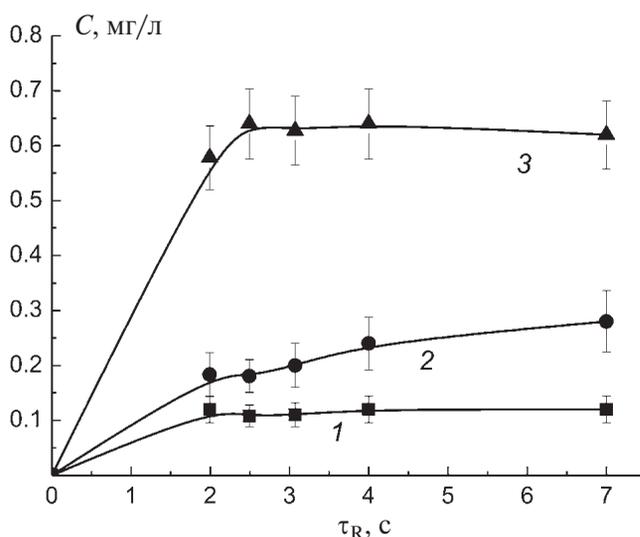


Рис. 4. Концентрация карбонильных групп как функция времени контакта в пересчете на формальдегид. Мощность 11.6 Вт. 1–3 — концентрации ИБ на входе в реактор 8.7, 21.4 и 42.8 мг/л соответственно.

мообразующих газах эффективности разложения ИБ сопоставимы. Можно достичь высокой степени разложения $\sim (90-100)\%$ при энергетической эффективности $\sim 10^{-2}$ молекул на 100 эВ.

Измерения показали, что продуктами разложения ИБ являются химические вещества, имеющие в своем составе карбоксильные (кислотные) группы $-\text{COOH}$ (рис. 3) и альдегидные ($-\text{CHO}$) группы (рис. 4). Вид кинетических кривых для карбоксильных групп (прохождение через максимум)

показывает, что при исследованных временах контакта соответствующие соединения являются промежуточными, а альдегидные соединения являются конечными. К сожалению, мы не знаем какие именно кислоты и альдегиды образуются. Поэтому корректный расчет баланса по массе невозможен. Данные литературы противоречивы и также не проясняют ситуацию. Так, в работе [20] в качестве промежуточных продуктов наблюдали 2-(4-изобутилфенил)-2-гидроксипропионовую и 2-[4-(1-гидрокси-изобутил)фенил] пропионовую кислоты (II) и 2-гидрокси-2-[4-(2-метилпропил)фенил] пероксикислоту. Авторы считают, что далее эти кислоты превращаются в 1-(4-ацетилфенил)-2-метил-1-пропанон, 1-этил-4-(1-гидрокси) изобутилбензол и 2-метил-1-фенилпропан. В работе [21] было идентифицировано девять продуктов деградации: четыре ароматические и пять алифатических карбоновых кислот. Состав ароматических кислот не соответствует составу, найденному в работе [21], в которой алифатических кислот вообще не обнаружено. Все алифатические кислоты, зафиксированные в [21], являются двухосновными. Среди них — янтарная ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$) и гептандиовая ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$) кислоты. Данные о наличии, каких-либо альдегидных соединений не приводятся. По этой причине мы целенаправленно проверили раствор на наличие альдегидов, используя хроматомасс-спектрометрию. Этот анализ показал наличие двух ароматических альдегидов — бензол ацетальдегида ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{COH}$) и α -метил-4-(2-метилпропил) бензол ацетальдегида ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHCH}_3-\text{COH}$). Было также обнаружено образование ароматического кетона — 4'-(2-метилпропил) ацетофенона ($\text{H}_3\text{C}-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_3$). Сравнение строения этих соединений со строением ИБ ($\text{H}_3\text{C}-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHCH}_3-\text{COOH}$) показывает, что плазмоокислительной деструкции подвергаются неароматические фрагменты молекулы ИБ.

Таким образом, ДБР в кислороде является эффективным инструментом для разложения ИБ в его водных растворах. Его применение позволяет достичь 100% степени разложения при разумных расходах энергии и времени обработки.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства высшего образования и науки РФ, проект № FZZW-2023-0010. В исследовании использовались оборудование Центра коллективного пользования науч-

ным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Мин-обнауки России, грант № 075-15-2021-671).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Focazio M.J., Kolpin D.W., Barnes K.K., Furlong E.T., Meyer M.T., Zaugg S.D., Barber L.B., Thurman M.E.* // *Sci. Tot. Environ.* 2008. V. 402. № 2–3. P. 201.
2. *Takagi T., Ramachandran C., Bermejo M., Yamashita S., Yu L.X., Amidon G.L.* // *Mol. Pharmaceutics.* 2006. V. 3. № 6. P. 631.
3. *Ternes T.A., Joss A.* Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances. The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management. IWA Publishing. London, New York. 2006.
4. *Myers R.L.* The 100 Most Important Chemical Compounds — A Reference Guide. Greenwood. 2007. P. 352.
5. *Aggelopoulos C.A.* // *Chem. Ing. J.* 2022. V. 428. P. 131657.
6. *Magureanu M., Bilea F., Bradu C., Hong D.* // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 417. P. 125481.
7. *Zeghioud H., Nguyen-Tri P., Khezami L., Amrane A., Assadi A.A.* // *J. Water Process Eng.* 2020. V. 38. P. 101664.
8. *Grinevich V.I., Kvitkova E.Y., Plastinina N.A., Rybkin V.V.* // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2011. V. 31. № 4. P. 573.
9. *Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N.* Transport phenomena. New York, Wiley, 1960. 895 p.
10. *Филиппова Н.И.* // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2017. № 1(18). С. 58.
11. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
12. ГОСТ Р 55227-2012. Вода. Методы определения содержания формальдегида.
13. *Gushchin A.A., Grinevich V.I., Shulyk V.Ya., Kvitkova E.Yu., Rybkin V.V.* // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2018. V. 38. № 1. P. 123.
14. *Bobkova E.S., Rybkin V.V.* // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2015. V. 35. № 1. P. 133.
15. *Bobkova E.S., Khodor Ya.V., Kornilova O.N., Rybkin V.V.* // *High Temp.* 2014. V. 52. №. 4. P. 511.
16. *Lukes P., Locke B.R.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. № 22. P. 4074.
17. *Tomizawa S., Tezuka M.* // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2007. V. 27. № 4. P. 486.
18. *Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В.* // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. № 6. С. 3.

19. *Gushchin A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V., Kvitkova E.Yu., Tyukanova K.A., Rybkin V.V.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2019. V. 39. № 2. P. 461.
20. *Zeng J., Yang B., Wang X., Li Z., Zhang X., Lei L.* // Chem. Ing. J. 2015. V. 265. P. 282.
21. *Marković M., Jović M., Stanković D., Kovačević V., Roglić G., Gojgić-Cvijović G., Manojlović D.* // Sci. Total Environ. 2015. V. 505. P. 1148.
22. *Aziz K.H.H., Miessner H., Mueller S., Kalass D., Moeller D., Khorshid I., Rashid M.A.M.* // Chem. Eng. J. 2017. V. 313. P.1033.