

ФИЗИКА. МЕХАНИКА. ХИМИЯ

doi: 10.51639/2713-0576_2022_2_1_25

УДК 628.316.6.094.3

ГРНТИ 61.01.94

ВАК 05.26.06

Разложение водных растворов парацетамола с использованием низкотемпературной неравновесной плазмы в среде кислорода

*Игнатъев А. А., Иванова П. А., Квиткова Е. Ю.

*Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, Россия, г. Иваново, просп. Шереметевский 7*email: *ignadr@yandex.ru, poliv3@mail.ru, bur_1981@mail.ru

Это исследование посвящено разложению парацетамола в воде с использованием низкотемпературной неравновесной плазмы, инициируемой диэлектрическим барьерным разрядом (ДБР). Эффективность процесса обработки модельного раствора сильно зависит от электрических параметров разряда и практически не зависит от содержания препарата в воде. Степень конверсии выше 99 % была достигнута при токе разряда 0,9 мА. Определение продуктов деструкции парацетамола при воздействии реактора ДБР показало, что основными азотсодержащими соединениями, образующимися в воде во время процесса окисления, являются ионы аммония.

Ключевые слова: парацетамол, плазма, водоочистка, кислород.

Теория и методы исследования

В настоящее время проблема подготовки воды с доведением ее до необходимых норм является одной из наиболее актуальных. Сточные воды предприятий, больниц, а также различных отраслей содержат множество загрязнителей [1]. При этом развитие промышленного производства, которое способствует ухудшению качества воды из-за сброса неочищенных сточных вод с высоким содержанием органических веществ (в том числе лекарственных), ставит под угрозу естественное равновесие в окружающей среде (ОС). При этом эффективность, применяемых методов очистки на разных этапах различается. Биологическая очистка, например, не может удалить биологически стойкие, ингибирующие и токсичные загрязнители. Другие методы, такие как озонирование, десорбция, обратный осмос, коагуляция/флотация, ультрафильтрация и хлорирование могут образовываться токсичные побочные продукты дезинфекции (ППД), которые генотоксичны, мутагенны и канцерогенны для здоровья человека [2]. Лекарственные средства, такие как парацетамол, часто присутствуют в грунтовых водах, что вызывает в долгосрочной перспективе опасность для ОС и здоровью человека [3]. В связи с этим основной является задача очистки сточных вод от фармацевтических препаратов наиболее действенными методами.

Усовершенствованные процессы окисления (АОР), в результате которых образуется множество активных частиц плазмы, таких как О, О₃, ОН и Н₂О₂, испытываются для деградации лекарственных средств и их метаболитов в воде [4,5].

Основной целью научно-исследовательской работы являлось изучение кинетики разрушения парацетамола (ПЦ) в его водных растворах, под действием диэлектрического барьерного

разряда (ДБР) в среде кислорода, а также определение содержания соединений азота, как продуктов его трансформации.

В качестве объекта исследования использовались водные растворы парацетамола с различными начальными концентрациями, равными: 6,29 мг/л; 15,72 мг/л; 31,45 мг/л. Эксперимент проводился на установке, основным элементом которой служил плазмохимический реактор, представленный на рисунке 1.

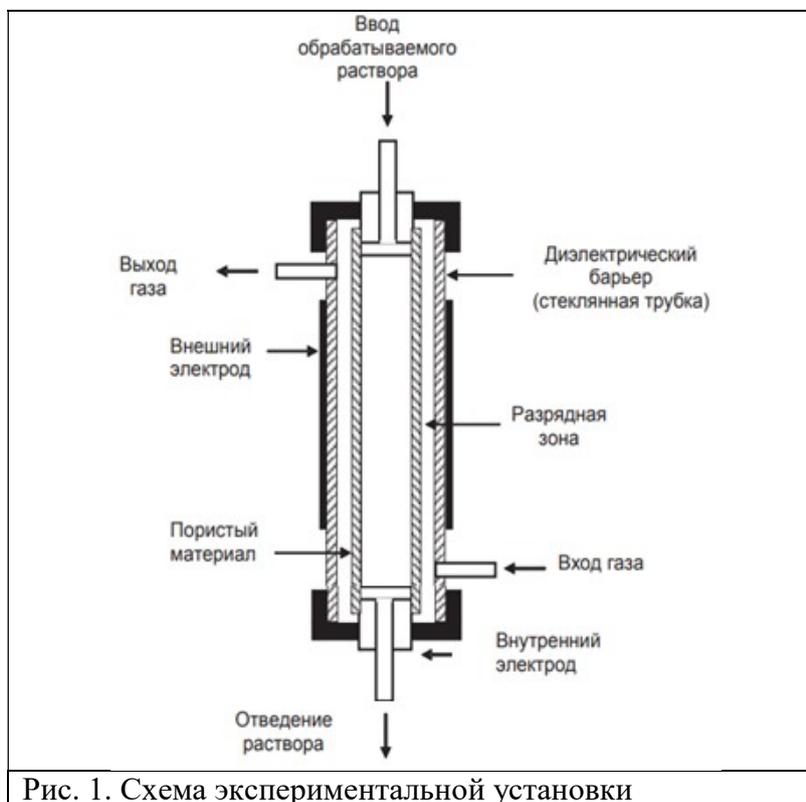


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Реактор представлял собой коаксиальную систему, состоящую из внешней пирексовой трубки, диаметром 12 мм, являющейся диэлектрическим барьером разряда, внутреннего электрода из алюминиевого сплава диаметром 8 мм. Внешним электродом являлась алюминиевая фольга, равномерно нанесенная на наружную поверхность стеклянной трубки. Размер разрядной зоны составлял 12 см. На внутренний электрод была нанесена гидрофильная стеклоткань, толщиной 1 мм, с помощью которой обеспечивался пленочный режим течения модельного раствора в системе. Объёмный расход водных растворов, содержащих органические соединения, изменялся в интервале 0,02...0,4 мл/с (время контакта раствора с зоной разряда от 1,5 до 10 с). Плазмообразующим газом являлся кислород с объёмной долей 99,7 %, который подавался в систему навстречу потоку жидкости с объёмным расходом 3 см³/с.

Разряд возбуждался с помощью высоковольтного трансформатора от источника, работающего на стандартной частоте 50 Гц (ГОСТ 32144-2013). Ток разряда измерялся переменным миллиамперметром.

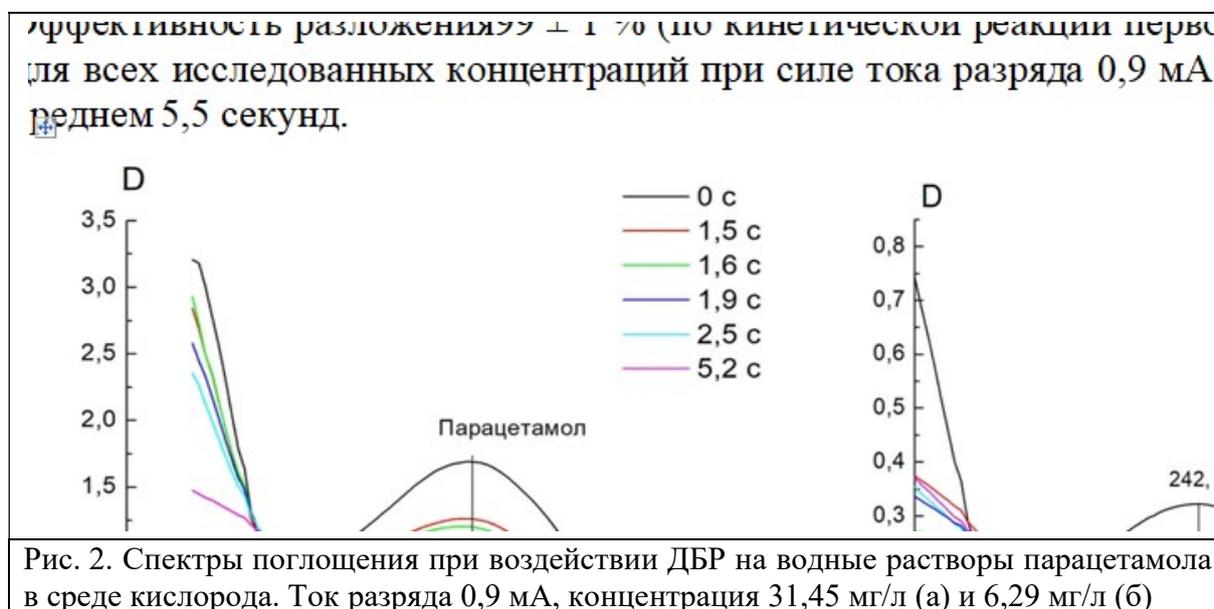
Определение концентрации парацетамола в воде осуществлялось спектрофотометрическим методом на длине волны 242 нм, в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см (спектрофотометр «UNICO, мод. 2804»).

Содержание продуктов (соединений азота) деструкции парацетамола в жидкой фазе контролировалось на выходе из разрядного устройства. Метод определения массовой концентрации ионов аммония основан на их способности, образовывать окрашенное в жёлто-коричневый цвет соединение с реактивом Несслера. Интенсивность окраски раствора

измерялась спектрофотометрически («UNICO, мод. 2804») при $\lambda=400$ нм, длина кюветы 5 см [6]. Массовую концентрацию аммиака и ионов аммония находили по калибровочной зависимости. Концентрацию нитритов, как возможных промежуточных продуктов деструкции парацетамола, измеряли при помощи метода, который основан на их способности диазотировать сульфаниловую кислоту и на образовании красно-фиолетового красителя диазосоединения с 1-Нафтиламином с использованием спектрофотометра ПЭ-5400УФ на длине волны 520 нм (длина кюветы 5 см). Для измерения нитратов в водном растворе парацетамола до и после обработке в ДБР использовался метод, который основан на их реакции с салициловой кислотой в присутствии серной кислоты с образованием соли нитросалициловой кислоты, окрашенной в жёлтый цвет. Чувствительность метода составляет $0,1 \text{ мг/дм}^3$ нитратного азота. Сравнение интенсивности окраски пробы производилось фотометрическим методом на спектрофотометре «UNICO, мод. 2804» в кюветках 5 см, используя в качестве раствора сравнения нулевую пробу [6].

Полученные результаты и их обсуждение

При обработке водных растворов парацетамола, было установлено, что с увеличением времени контакта раствора с зоной разряда наблюдается гипохромный эффект — интенсивность поглощения обработанных растворов парацетамола снижалась (рис. 2). Спектрофотометрическим методом изучена кинетика процессов деструкции парацетамола в ДБР в кислороде в диапазоне токов разряда $0,7...2$ мА, концентраций парацетамола $0,04...0,208$ ммоль/л. С ростом тока разряда при фиксированной начальной концентрации увеличивается, как эффективность деструкции, так и начальные скорости этого процесса. Эффективность разложения 99 ± 1 % (по кинетической реакции первого порядка) достигается для всех исследованных концентраций при силе тока разряда $0,9$ мА и времени обработки в среднем $5,5$ секунд.



Из представленных спектров видно, что на длине волны 210 ± 3 нм происходит завывшение полос поглощения, что может указывать на образование в процессе деструкции парацетамола в среде кислорода продуктов его окисления (NO_2^- и NO_3^-).

При этом установлено, что доля выхода нитритов при разрушении парацетамола в реакторе диэлектрического барьерного разряда не превышает $0,4$ % для всех исходных концентраций (в пересчёте на азот). Содержание нитритов в пробе незначительно накапливается при

времени обработки до двух секунд для концентрации 15,72 мг/л, где достигает своего максимума, а далее снижается. В свою очередь для концентрации 31,45 мг/л при тех же временах контакта раствора с зоной разряда наблюдается выход на стационарное значение концентраций и дальнейший её спад при достижении двух секунд. Стоит отметить, что при обработке минимальной исходной концентрации парацетамола при любых временах контакта раствора с зоной разряда, нитрит-ионы обнаружены не были. Это говорит о том, что нитриты не являются основными продуктами деструкции водных растворов парацетамола при воздействии неравновесной плазмы в среде кислорода.

В свою очередь исследования показали, что в результате обработки водных растворов образуются нитраты (рис. 3). Кинетика образования нитрат-ионов говорит о том, что данные соединения являются промежуточными продуктами разложения исходного соединения. Максимум выхода нитрат-ионов, как продуктов деструкции (в пересчёте на азот) достигается за 2,5 секунд и составляет $55 \pm 3 \%$ (для $C_0 = 31,45$ мг/л), $54 \pm 3 \%$ (для $C_0 = 15,72$ мг/л) и $53 \pm 3 \%$ (для $C_0 = 6,29$ мг/л). После прохождения первого временного отрезка (около трёх секунд) содержание нитрат-ионов в растворе значительно снижается.

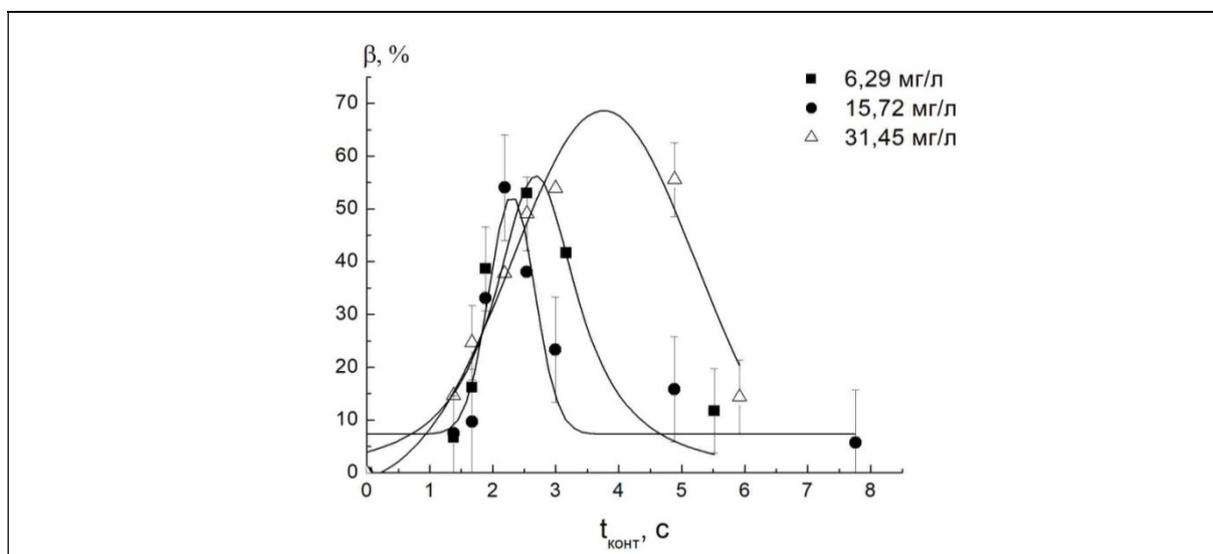


Рис. 3. Доля выхода нитрат-ионов в зависимости от времени обработки раствора парацетамола в реакторе ДБР. Ток разряда 0,9 мА, концентрации 6,29 - 31,45 мг/л

Рис. 3. Доля выхода нитрат-ионов в зависимости от времени о парацетамола в реакторе ДБР. Ток разряда 0,9 мА, концентрации 6,

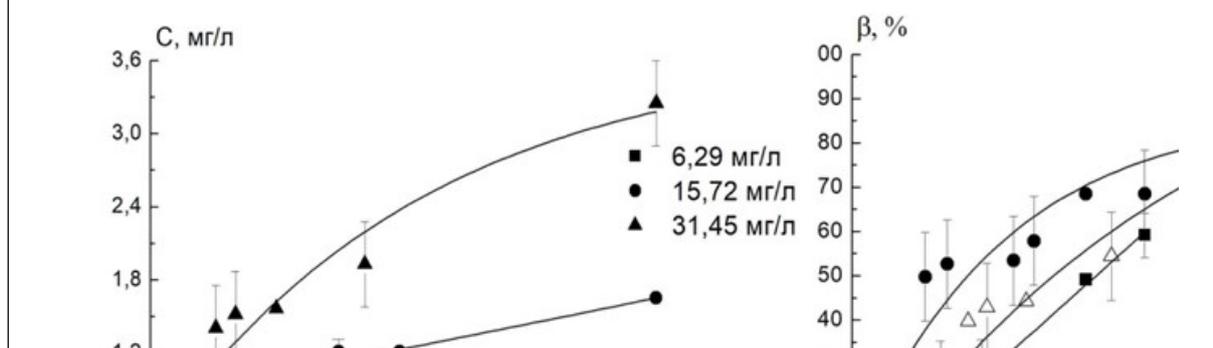


Рис. 4. Кинетика образования ионов аммония (а) и степень их формирования(б) при воздействии разряда на водные раствора парацетамола в среде кислорода. Ток разряда 0,9 мА, концентрации 6,29 - 31,45 мг/л

Ход кинетических кривых образования в растворе ионов аммония после обработки модельных растворов имеет другой вид – с увеличением времени обработки их концентрация возрастает для всех исследуемых концентраций (рис. 4, а). При времени контакта раствора с зоной разряда в 5,5 секунд, доля выхода ионов аммония (в пересчёте на азот) достигает $60 \pm 1\%$ (для $C_0 = 6,29$ мг/л), $68 \pm 1\%$ (для $C_0 = 15,72$ мг/л) и $62 \pm 1\%$ (для $C_0 = 31,45$ мг/л). При увеличении времени обработки раствора до 10 секунд максимум выхода ионов аммония для концентраций 15,72 мг/л и 31,45 мг/л составляет $93 \pm 3\%$. Кажущаяся степень выхода ионов аммония для минимальной концентрации 6,29 мг/л лежит в том же процентном диапазоне (рис. 4, б).

Таким образом, в ходе экспериментов установлено, что образование азотсодержащих продуктов разложения парацетамола происходит вследствие взаимодействия иминогруппы (NH) с активными частицами плазмы (сильными окислителями). При достижении времени полного разрушения парацетамола (5,5 с) баланс по азоту, в целом выполняется на $80 \pm 5\%$ (основной азотсодержащий продукт разрушения парацетамола — NH_4^+). Неувязка баланса по азоту, вероятно, определяется, как дополнительным процессом образования свободного азота, так и выходом оксида азота (NO). При этом результат очистки не зависит от начальной концентрации растворов, а зависит лишь от параметров разряда и времени обработки.

Дальнейшими этапами исследования являются: изучение влияния концентрации до и после обработки в ДБР на живые микроорганизмы, сравнение показателей токсичности с другими органическими соединениями. А также оценка формирования озона в процессе деструкции парацетамола, который за счет диффузионных процессов поступает в жидкую фазу и изучение механизмов, ведущих к образованию основных и побочных продуктов разрушения.

Список литературы

1. Grinevich V. I., Kvitkova E. Y., Plastinina N. A., Rybkin V. V. Application of dielectric barrier discharge for waste water purification. *Plasma Chem. Plasma Process*, 2011, vol. 31, no. 4, pp. 573-583.
2. Mouele M. E. S, Jimoh O, Fatoba O. O, Petrik L. F. Degradation of organic pollutants and microorganisms from wastewater using different dielectric barrier discharge configurations - A critical review. *Environ Science Pollut R*. 2015; 22(23): 18345–18362.
3. Kolpin D. W., Skopec M., Meyer M. T., Furlong E. T., Zaugg S. D. Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions//*Science of the Total Environment*. – 2004. – Т. 328. – № 1-3. – P. 119–130.
4. Locke B. R., Sato M., Sunka P., Hoffmann M. R., Chang J. S. Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment//*Industrial & engineering chemistry research*. – 2006. – Т. 45. – № 3. – P. 882–905.
5. Baloul Y., Aubry O., Rabat H., Colas C., Maunit B., Hong D. Paracetamol degradation in aqueous solution by non-thermal plasma // *The European Physical Journal Applied Physics*. – 2017. – Т. 79. – № 3. – P. 30802.
6. Лурье Ю. Ю. Химический анализ производственных сточных вод / Ю. Ю. Лурье, А. И. Рыбникова // – М.: Химия, 1974. – 336 с.

Destruction of aqueous solutions of paracetamol using low-temperature non-equilibrium plasma in an oxygen environment

*Ignatev A. A., Ivanova P. A., Kvitkova E. Yu.

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology
153000, Russia, Ivanovo, Sheremetievskiy Avenue 7*

This study is devoted to the decomposition of paracetamol in water using a low-temperature non-equilibrium plasma initiated by a dielectric barrier discharge (DBD). The efficiency of the processing of the model solution strongly depends on the electrical parameters of the discharge and practically does not depend on the content of the drug in water. A conversion rate above 99% was achieved at a discharge current of 0.9 mA. Determination of the degradation products of paracetamol under the influence of the DBD reactor showed that the main nitrogen-containing compounds formed in water during the oxidation process are ammonium ions.

Keywords: paracetamol, plasma, water treatment, oxygen.