

## ПОГЛИБЛЕНЕ АНОДНЕ ОКИСНЕННЯ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ ПРЕПАРАТІВ В СУЛЬФАТНОМУ РОЗЧИНІ

*студ. Сухий М.К., асп. Загорулько С.Ю., д.х.н. Веліченко О.Б.*

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, Україна

[Zahorulkosvetlana@gmail.com](mailto:Zahorulkosvetlana@gmail.com)

Забруднення водного середовища фармпрепаратами досить небезпечно, оскільки створює додаткову проблему подальшої еволюції патогенних бактерій та вірусів за рахунок їх чисельних мутацій. Прикладом цього є поява супербактерій і нових штамів вірусів, резистентних до сучасних ліків [1]. Особливо небезпечною є ситуація для стічних вод медичних установ, оскільки в цьому випадку вода забруднена не тільки хімічно, а й біологічно – вірусами і бактеріями від хворих людей. Цій проблемі не приділялось достатньо уваги, однак ситуація з пандемією коронавірусу показала важливість впровадження нових підходів, що зроблять життя людей безпечнішим [2]. Фармацевтичні препарати та їх метаболіти - це підкласи органічних речовин, які постійно виявляють у стічних та поверхневих водах у всьому світі. Найбільш розповсюдженими фармпрепаратами в очищених стічних водах є, як правило, ті, що найчастіше призначаються або купуються без рецепта, наприклад, парацетамол, який широко використовується в якості безрецептурного знеболюючого та жарознижуючого засобу. Після вивільнення парацетамол може піддаватися адсорбційній взаємодії з поверхнями і органічними речовинами шляхом сорбції і десорбції, а також процесам біо- і фотодеградації в поверхневих водах. На стійкість парацетамолу в водному середовищі впливають багато факторів, зокрема, інтенсивність світла і наявність органічних речовин, неорганічних іонів, а також мікробів [3,4]. Для ефективної руйнації фармацевтичних препаратів використовують електрохімічні методи, які слід віднести до умовно безреагентних. Електрохімічна деструкція препаратів досягається як за рахунок прямого перенесення електричного заряду між органічними сполуками і електродом, так і у вторинних хімічних реакціях, де окисником є оксигеновмісні радикали, що формуються в процесі електролізу з молекул води.

Робота присвячена вивченню закономірностей процесу електрохімічного окиснення парацетамолу на  $PbO_2$ -анодах.

Діоксидносвинцеві аноди готували за стандартною методикою [5] шляхом електроосадження  $PbO_2$  на  $Ti/Pt$  колектор струму. Для одержання анодів з активним покриттям на основі плюмбум(IV) оксиду як базовий електроліт осадження використовували розчин наступного складу, моль/дм<sup>3</sup>:  $Pb(CH_3SO_3)_2$  – 0,1;  $CH_3SO_3H$  – 0,1. Для отримання модифікованих електродів у якості добавки в метансульфонатний електроліт вводили 0,7мМ натрію додецилсульфат ( $C_{12}H_{25}SO_4Na$ , SDS); 0,07мМ SDS; 0,3мМ натрію лауретсульфат ( $(CH_3(CH_2)_{11}(OCH_2CH_2)_nOSO_3Na$ , SLES); 0,01M NaF.

Електроокиснення парацетамолу проводили в комірці з розділеними іонообмінною мембраною анодним і катодним простором при  $j_a = 50$  мА/см<sup>2</sup>. Площа електроду складала 2,5 см<sup>2</sup>. Конверсію водного розчину парацетамолу проводили у термостатованій комірці з електролітом наступного складу: сульфатний розчин (0,5 M  $Na_2SO_4$ ) + 0,2 мМ парацетамолу.

Зміну концентрації парацетамолу та ароматичних проміжних продуктів його окиснення під час електролізу визначали шляхом відбору проб (об'ємом 4 см<sup>3</sup>) та вимірюванням оптичної густини розчину в УФ і видимій областях (область довжин хвиль 200-400 нм). Спектри поглинання розчинів, що містять органічні речовини, були отримані з використанням спектрофотометра програмуемого ULAB 108UV.

Спектральні дані свідчать про те, що конверсія парацетамолу до проміжних продуктів, схильних до біодеградації, на немодифікованих діоксидносвинцевих анодах проходить за 120 хвилин. Вихідний розчин парацетамолу характеризується основними максимумами поглинання за 245 та 290 нм. Під час електролізу спостерігалось зниження оптичної густини максимумів поглинання до відсутності поглинання, що свідчить про повну конверсію парацетамолу до аліфатичних сполук.

За результатами досліджень встановлені кінетичні закономірності окиснення парацетамолу. Характер залежності логарифму концентрації від часу вказує на псевдо перший порядок реакції за вихідною речовиною. Гетерогенна константа швидкості руйнування препарату складає 0,0486 хв<sup>-1</sup>.

Слід зазначити, що процеси електроокиснення парацетамолу на немодифікованих і модифікованих діоксидносвинцевих електродах, осаджених з різних електролітів, проходять якісно однаково та відрізняються лише швидкістю. Це припускає незмінність механізму окиснення парацетамолу на різних матеріалах, що дає можливість проводити коректне зіставлення їх електрокаталітичної активності.

Згідно з розрахунками (табл. 1), заснованими на кінетичних дослідженнях, константа швидкості реакції деструкції парацетамолу залежить від складу електродного матеріалу і змінюється в залежності від природи та вмісту іонів, поліелектролітів та поверхнево-активних речовин у плюмбум(IV) оксиді.

Таблиця 1.

Кінетичні параметри електрохімічного окиснення парацетамолу ( $2 \times 10^{-4}$  М) на PbO<sub>2</sub>-анодах

Анодний матеріал	Константа швидкості гетерогенної реакції, хв <sup>-1</sup>
PbO <sub>2</sub>	0,0486
PbO <sub>2</sub> + 0,1M NaF	0,0485
PbO <sub>2</sub> + 0,07mM SDS	0,033
PbO <sub>2</sub> + 0,3 mM SLES	0,026
PbO <sub>2</sub> + 0,7mM SDS	0,022

Максимальний інтерес для електрохімічного руйнування фармацевтичних речовин за густини струму 50 мА/см<sup>2</sup> представляють немодифіковані та модифіковані іонами F<sup>-</sup> діоксидносвинцеві електроди, осаджені з метансульфонатного електроліту, для яких константа швидкості руйнування парацетамолу збільшується в 1,5-2,2 рази порівняно з електродами, модифікованими ПАР. Одержані дані адекватно пояснюються в рамках каталітичної деструкції парацетамолу за рахунок його адсорбції

на електроді. За модифікації електродів ПАР зменшується кількість активних центрів на поверхні  $PbO_2$ , на яких реалізується адсорбція забруднювача, і як результат, зменшується швидкість його конверсії.

#### Висновки

Встановлено закономірності окисного руйнування парацетамолу, що був вибраний в якості модельної сполуки. Процес деструкції має каталітичну природу і залежить від ступеня заповнення парацетамолом поверхні електроду під час його адсорбції. Окисна деструкція парацетамолу частково відбувається у вторинному хімічному процесі взаємодії забруднювача з оксигеновмісними радикалами, що утворюються в процесі електролізу. Показано, що найбільший інтерес для поглибленого анодного окиснення парацетамолу в сульфатному розчині представляють немодифіковані діоксидносвинцеві аноди та  $PbO_2$  -аноди, модифіковані іонами  $F^-$ .

#### Література:

1. Reduction of antibiotic resistance genes in municipal wastewater effluent by advanced oxidation processes / Y. Zhang, Y. Zhuang, J. Geng [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2016. – Vol. 550. – P. 184-191.
2. Persistence of coronaviruses on inanimate surfaces and their inactivation with biocidal agents / G. Kampf, D. Todt, S. Pfaender [et al.] // *J. Hosp. Infect.* – 2020. – Vol. 104. – P. 246-251.
3. Sokół A. Investigating the influence of some environmental factors on the stability of paracetamol, naproxen, and diclofenac in simulated natural conditions / A. Sokół, K. Borowska, J. Karpińska // *Polish J. Environ. Stud.* – 2017. – Vol. 26 (1). – P. 293–302.
4. Van, H. T. Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol in aqueous solution using iron slag as a catalyst: Degradation mechanisms and kinetics / H.T. Van, L.H. Nguyen, T.K. Hoang [et al.] // *Environmental Technology & Innovation.* – 2020. – № 100670.
5. Shmychkova O. Electrooxidation of some phenolic compounds at Bi-doped  $PbO_2$  / O. Shmychkova, T. Luk'yanenko, A. Yakubenko, R. Amadelli, A. Velichenko // *Appl. Catal., B.* – 2015. – Vol. 162. – P. 346-351.