

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 544.478; 544.72

Поступила в редакцию 11.06.2019
Received 11.06.2019

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-345-351>

Памяти члена-корреспондента НАН Беларуси А. И. Ратько посвящается

А. И. Иванец, М. Ю. Рощина, В. Г. Прозорович

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ИБУПРОФЕНА В ПРИСУТСТВИИ ФЕНТОН-КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ $MgFe_2O_4$

Аннотация. Изучены каталитические свойства наночастиц $MgFe_2O_4$ в процессе окислительной деструкции нестероидного противовоспалительного препарата ибупрофена. Установлено влияние условий проведения каталитического процесса на эффективность разложения ибупрофена. Показано, что при содержании катализатора 0,5 г/л, концентрации H_2O_2 20,0 ммоль/л и pH 6,0 в течение 40 мин достигается снижение концентрации ибупрофена с 10,0 мг/л до концентрации ниже предела обнаружения. Выявлено, что в процессе каталитической деструкции степень минерализации ибупрофена достигает 100 %. Проведенные исследования свидетельствуют о перспективности практического применения разработанного Фентон-подобного гетерогенного катализатора для очистки сточных вод от фармацевтически активных соединений.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, наночастицы $MgFe_2O_4$, Advanced Oxidation Processes, ибупрофен, очистка воды

Для цитирования. Иванец, А. И. Окислительная деструкция ибупрофена в присутствии Фентон-катализатора на основе наночастиц $MgFe_2O_4$ / А. И. Иванец, М. Ю. Рощина, В. Г. Прозорович // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 345–351. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-345-351>

In memory of corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus A. I. Ratko

A. I. Ivanets, M. Yu. Roshchina, V. G. Prozorovich

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

IBUPROFEN OXIDATIVE DEGRADATION IN THE PRESENCE OF FENTON-CATALYST BASED ON $MgFe_2O_4$ NANOPARTICLES

Abstract. Catalytic properties of $MgFe_2O_4$ nanoparticles during oxidative destruction of non-steroidal anti-inflammatory drug ibuprofen were studied. The influence of the conditions of the catalytic process on the efficiency of ibuprofen decomposition was established. It was shown that at the catalyst content of 0.5 g/L, H_2O_2 concentration of 20.0 mmol/L and pH of 6.0 for 40 min, a decrease in the ibuprofen concentration from 10.0 mg/L to less than detected limit is achieved. It was found that in the process of catalytic destruction the degree of ibuprofen mineralization reached 100 %. The conducted research shows the prospects of practical application of the developed Fenton-like heterogeneous catalyst for wastewater treatment from pharmaceutically active compounds.

Keywords: heterogeneous catalysis, $MgFe_2O_4$ nanoparticles, Advanced Oxidation Processes, ibuprofen, water purification

For citation. Ivanets A. I., Roshchina M. Yu., Prozorovich V. G. Ibuprofen oxidative degradation in the presence of Fenton-catalyst based on $MgFe_2O_4$ nanoparticles. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 345–351 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-345-351>

Введение. В настоящее время фармацевтически активные соединения (ФАС) и их метаболиты повсеместно обнаруживаются в сточных, грунтовых, поверхностных водах и даже в питьевой воде, представляя большую угрозу здоровью людей и водной экосистеме [1, 2]. Обладая высокой стабильностью, низкой летучестью, аккумулятивными и мутагенными свойствами, загрязнение антибиотиками, гормональными и нестероидными противовоспалительными препаратами приводит к необратимым негативным последствиям для человека и окружающей среды. Основными

источниками загрязнения окружающей среды данными поллютантами являются сельское хозяйство, сточные воды фармацевтических предприятий, захоронение мусора и др. Многие ФАС также полностью не разрушаются в процессе метаболизма людьми и животными и обнаруживаются в бытовых и сельскохозяйственных стоках [3, 4].

Несмотря на токсикологические исследования побочных эффектов лекарств на здоровье человека и животных, потенциальные экологические последствия фармацевтического производства лишь в 2000-х годах стали темой научных интересов [5]. О присутствии ФАС в сточных и поверхностных водах было сообщено еще в 1970-е годы в США, что в то время не вызвало особого беспокойства [6]. Позже было обнаружено, что даже незначительные количества метаболитов ФАС отрицательно влияют на окружающую среду и живые организмы [1]. Непрерывное увеличение численности населения за прошедшие несколько десятилетий, его заметное старение во многих странах, глобализация и рост инвестиций в здравоохранение привели к существенному повышению использования фармацевтических препаратов [7]. Важно отметить, что большинство лекарственных средств не удаляются в процессе очистки сточных и бытовых вод вследствие низкой эффективности очистных сооружений в процессах удаления ФАС и их метаболитов [8]. Это обуславливает актуальность разработки новых материалов и технологий очистки природных и сточных вод.

Наиболее высокую эффективность в решении вышеуказанной задачи обеспечивает применение адсорбционных и каталитических методов. В первом случае следует учитывать важность обеспечения регенерации отработанных сорбентов для их многократного применения, а также необходимость утилизации неизбежно образующихся регенерационных вод с высоким содержанием токсичных ФАС. Это обуславливает целесообразность использования сорбентов при очистке водных сред с низкими (мкг/л) и следовыми (нг/л) концентрациями извлекаемых поллютантов [9]. Каталитическая деструкция органических соединений, устойчивых к химическому и биологическому разложению, в том числе и ФАС, является одним из наиболее перспективных методов их удаления. В связи с чем в последние два десятилетия ведутся активные исследования по разработке и применению *Advanced Oxidation Processes (AOPs)*, которые предполагают использование химически стабильных, нетоксичных и высокоактивных к широкому спектру органических загрязнителей каталитических систем на основе наноразмерных оксидов металлов [10]. При этом значительным преимуществом *AOPs* является возможность полной «минерализации» органических загрязнителей за счет генерирования сильных окислителей на основе кислородсодержащих реакционноспособных частиц, преимущественно гидроксил-радикала (ОН·).

Реакция Фентона является наиболее изученной разновидностью *AOPs*, в которой ·ОН-радикалы могут образовываться по двум различным механизмам: 1 – одноэлектронный перенос при взаимодействии ионов Fe^{2+} с H_2O_2 (механизм Хабер–Вайсса), 2 – окисление ионов Fe^{2+} реагентом H_2O_2 может также идти по двухэлектронному механизму посредством переноса атома кислорода в $Fe^{IV}O^{2+}$ (механизм Брэй–Горина) [11]. Из-за существенных недостатков применение классической реакции Фентона ограничено [12], поэтому так называемый Фентон-подобный процесс, в котором вместо раствора соли Fe^{2+} используются гетерогенные катализаторы на основе оксидов железа (Fe_3O_4 , α , γ - Fe_2O_3 , α , δ - $FeOOH$ и т.д.), более перспективный [13–15]. Особый интерес представляют ферриты металлов с общей формулой $M^{2+}Fe^{3+}_2O_4$, где M – Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , характеризующиеся высокой стабильностью, развитой поверхностью, малым размером частиц и высокой каталитической активностью [16, 17]. В качестве объекта исследования нами выбран феррит магния вследствие его низкой токсичности и безопасности для живых организмов по сравнению с ферритами переходных металлов, что позволяет его использовать для решения широкого круга экологических проблем [18, 19].

Цель работы – установление закономерностей окислительной деструкции ибупрофена в присутствии наночастиц $MgFe_2O_4$ в качестве Фентон-подобного катализатора и определение условий, обеспечивающих эффективную очистку модельного раствора.

Экспериментальная часть. Для получения катализатора на основе феррита магния использовали реактивы $Mg(NO_3)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $NaCl$, H_2NCH_2COOH фирмы «5 Океанов» (Беларусь) марки «х.ч.». Для приготовления водных модельных растворов использовали ибупрофен фирмы Sigma Aldrich. Наночастицы феррита магния получали самовоспламеняющимся глицин-нитратным методом с добавлением инертной добавки $NaCl$, как описано нами ранее [21]. Физико-химические харак-

теристики катализатора исследованы методами рентгенофазового анализа (ADVANCE D8, Bruker), сканирующей электронной микроскопии (JSM-5610 LV, JEOL), просвечивающей электронной микроскопии (HITACHI 7700) и низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (Tristar II Plus, Micromeritics).

Каталитический эксперимент проводили при температуре 20 °С и естественном освещении. К аликвоте 50,0 мл ибупрофена ($C = 10,0$ мг/л) вносили 25,0 мг катализатора $MgFe_2O_4$ с заданным pH и концентрацией H_2O_2 . Для установления влияния условий проведения каталитического процесса на эффективность окислительной деструкции ибупрофена варьировали концентрацию катализатора (0,2–1,0 г/л) и H_2O_2 (10,0–30,0 ммоль/л), pH (4,0–8,0) и время контакта (5–40 мин). Во всех экспериментах растворы ибупрофена после добавления катализаторов выдерживали в темноте в течение 30 мин до достижения адсорбционного равновесия. Степень деструкции и минерализации ибупрофена оценивали с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии ВЭЖХ (LC-20, Shimadzu) и анализатора общего органического углерода ООУ (TOC analyzer, Shimadzu) соответственно.

Кажущуюся константу скорости (k' , 1/мин) определяли графическим методом из уравнения псевдопервого порядка:

$$\ln(C_0/C_t) = k' \times t. \quad (1)$$

Степень деградации ($\alpha_{\text{ВЭЖХ}}$, %) и минерализации ($\alpha_{\text{ООУ}}$, %) ибупрофена рассчитывали по следующим уравнениям:

$$\alpha_{\text{ВЭЖХ}} = (1 - C_0/C_t) \times 100 \%, \quad (2)$$

$$\alpha_{\text{ООУ}} = (1 - \text{TOC}_0/\text{TOC}_t) \times 100 \%, \quad (3)$$

где C_0 и C_t – исходная и в момент времени t концентрация ибупрофена (мг/л); TOC_0 и TOC_t – исходный и в момент времени t общий органический углерод (мг O_2 /л); t – время, мин.

Результаты и их обсуждение. Из рис. 1, *a* видно, что катализатор представляет собой феррит магния $MgFe_2O_4$ с низкой степенью кристалличности. Параметр a кристаллической решетки составляет 8,393 Å, что незначительно отличается от справочного значения 8,370 Å и косвенно свидетельствует о наличии дефектов в кристаллической структуре изученного сорбента. Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера, составляет 8,2 нм. Очевидно, что реальная структура формируется из агломератов вышеуказанных кристаллитов, что приводит к образованию мезопористой структуры и подтверждается изотермой адсорбции–десорбции азота (рис. 1, *b*), относящейся к типу IV по классификации IUPAC, характерному для твердых тел с наличием мезопор. Тип гистерезиса H1 присущ для цилиндрических пор, образованных

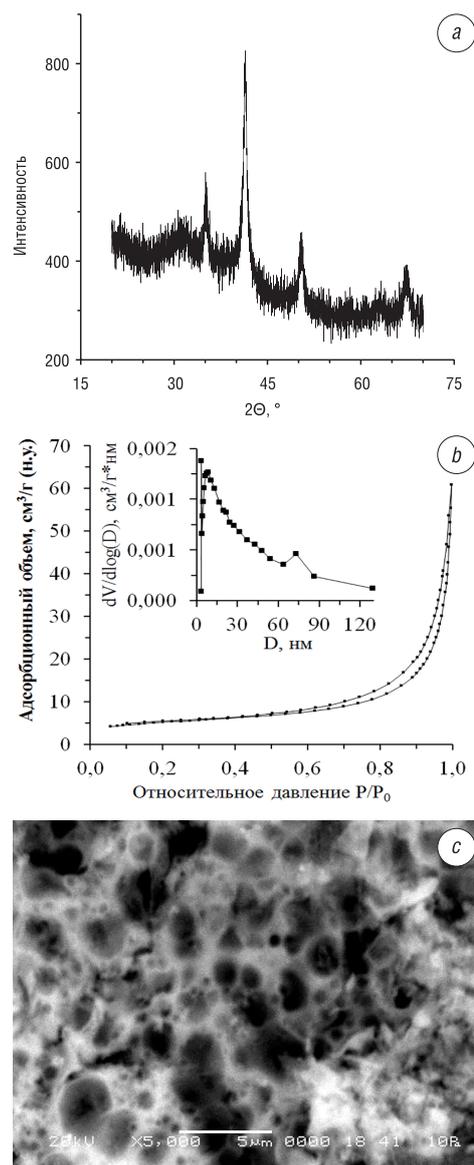


Рис. 1. Рентгенограмма (*a*), изотермы адсорбции–десорбции N_2 и распределение пор по размерам (*b*), СЭМ-изображение, $\times 5000$ (*c*) и ПЭМ-изображение, $\times 50000$ (*d*) образца $MgFe_2O_4$

Fig. 1. XRD spectra (*a*), N_2 adsorption-desorption isotherm and pore size distribution (*b*), SEM $\times 5000$ (*c*) and TEM $\times 50000$ (*d*) of the $MgFe_2O_4$ sample

агломератами из сферических частиц – глобул, однородно упакованных и близких по размеру [20]. Удельная поверхность, рассчитанная одноточечным методом БЭТ, составила $14 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор – $0,030 \text{ см}^3/\text{г}$ и средний размер пор – 8 нм . Образец MgFe_2O_4 состоит из сферических агломератов размером $<1 \text{ мкм}$ (рис. 1, *c*), состоящих из первичных частиц (кристаллитов) размером $16\text{--}26 \text{ нм}$ (рис. 1, *d*).

Согласно данным рис. 2, условия проведения каталитического процесса (концентрация катализатора и H_2O_2 , pH раствора) в исследованных диапазонах не оказывает существенного влияния на эффективность деструкции ибупрофена. Так, степень каталитической деструкции ибупрофена по данным ВЭЖХ в течение 40 мин достигает 98–100 %, при этом минимальная остаточная концентрация ибупрофена при оптимальных условиях находится ниже предела обнаружения. Несмотря на высокую эффективность процесса (рис. 2, *a*), снижение концентрации катализатора менее $0,2 \text{ г/л}$ практически нецелесообразно ввиду сложности реального внесения данного количества материала в заданный объем очищаемого раствора, что соответствует соотношению $V_{(\text{раствора})}/m_{(\text{катализатора})}$ более 5000 л/г . Для обеспечения наиболее высокой эффективности деструкции ибупрофена в заданных условиях концентрация H_2O_2 должна быть не менее $20,0 \text{ ммоль/л}$ (рис. 2, *b*). Диапазон pH модельного раствора варьируется от кислого (4,0) до слабощелочного (8,0), что соответствует условиям, близким к реальным стокам (рис. 2, *c*). Важно

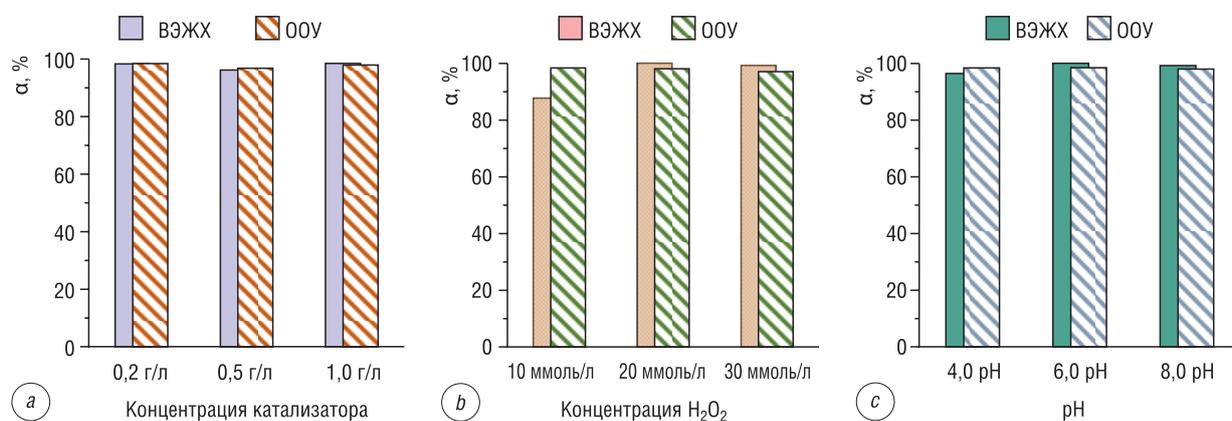


Рис. 2. Влияние концентрации катализатора (*a*) и H_2O_2 (*b*) и pH водного раствора (*c*) на степень каталитической деструкции ($\alpha_{\text{ВЭЖХ}}$, %) и минерализации ($\alpha_{\text{ООУ}}$, %) ибупрофена

Fig. 2. Effect of catalyst (*a*) and H_2O_2 (*b*) concentration, as well as solution pH (*c*) on the degree of ibuprofen catalytic destruction (α_{HPLC} , %) and mineralization (α_{TOC} , %)

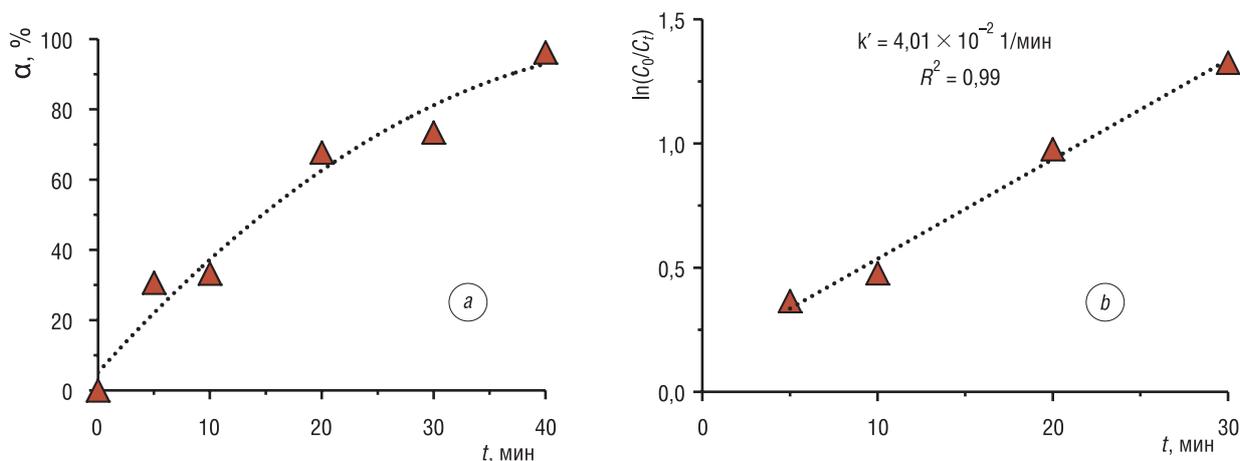


Рис. 3. Зависимость степени деструкции ибупрофена от времени контакта (*a*) и кинетика деструкции в линейных координатах модели псевдопервого порядка (*b*). Условия реакции: $C(\text{MgFe}_2\text{O}_4) - 0,5 \text{ г/л}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} - 20,0 \text{ ммоль/л}$ и pH 6,0

Fig. 3. Dependence of the ibuprofen destruction degree on the contact time (*a*) and the destruction kinetics in the linear coordinates of the pseudo-first order model (*b*). Reaction conditions: $C(\text{MgFe}_2\text{O}_4) - 0.5 \text{ g/L}$, $C(\text{H}_2\text{O}_2) - 20.0 \text{ mmol/L}$ and pH 6.0

отметить, что степень деструкции ибупрофена практически соответствует степени минерализации, рассчитанной по значениям остаточного общего органического углерода. Это свидетельствует о возможности очистки сточных вод от фармацевтически активных соединений путем их полной минерализации без образования побочных и токсичных продуктов с использованием Фентон-подобного катализатора на основе наночастиц MgFe_2O_4 .

Согласно данным рис. 3, а, полная окислительная деструкция ибупрофена (100 %) достигается в течение 40 мин взаимодействия. При этом зависимость степени деструкции от времени носит монотонный характер, а кинетика каталитического процесса с высокой степенью достоверности ($R^2 = 0,99$) описывается моделью псевдопервого порядка (рис. 3, б). Рассчитанное значение кажущейся константы скорости составляет $4,01 \times 10^{-2}$ 1/мин, что не уступает наиболее эффективным катализаторам, описанным в литературе [21–25].

Выводы. В работе получен Фентон-подобный катализатор, представляющий наночастицы MgFe_2O_4 с низкой степенью кристалличности (параметр $a = 8,393$ Å, размер кристаллитов – 8,2 нм), характеризующийся мезопористой структурой (удельная поверхность по БЭТ – 14 м²/г, сорбционный объем – 0,030 см³/г и средний размер пор – 8 нм) состоящий из агломератов размером менее 1 мкм, образованных частицами 16–26 нм. Установлено, что при содержании катализатора 0,5 г/л, концентрации H_2O_2 20,0 ммоль/л и рН 6,0 в течение 40 мин достигается полная деструкция ибупрофена. Кинетика каталитического процесса описывается моделью псевдопервого порядка, значение кажущейся константы скорости составляет $4,01 \times 10^{-2}$ 1/мин, что не уступает лучшим аналогам. Проведенные исследования свидетельствуют о перспективности применения полученного катализатора для очистки водных сред от фармацевтически активных соединений.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Prof. Mika Sillanpää и Dr. Varsha Srivastava за предоставление возможности выполнения исследования на оборудовании Department of Green Chemistry, LUT.

Acknowledgements. The Authors are grateful to Prof. Mika Sillanpää and Dr. Varsha Srivastava for providing the opportunity to carry out research on the equipment of the Department of Green Chemistry, LUT.

Список использованных источников

1. Sumpter, J. Pharmaceuticals in the Environment: Moving from a Problem to a Solution / J. Sumpter // *Green and Sustainable Pharmacy*. – Berlin: Springer-Verlag, 2010. – P. 11–22. https://doi.org/10.1007/978-3-642-05199-9_2
2. Pharmaceuticals in the environment – Global Occurrences and Perspective / T. A. Der Beek Weber [et al.] // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2016. – Vol. 35, No. 4. – P. 823–835. <https://doi.org/10.1002/etc.3339>
3. Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process / N. Ratola [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol. 239–240. – P. 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.040>
4. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes / Y. Yoon [et al.] // *Desalination*. – 2007. – Vol. 202, No. 1–3. – P. 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.033>
5. Boxall, A. The environmental side effects of medication / A. Boxall // *European Molecular Biology Organization*. – 2004. – Vol. 5, №12. – P. 1110–1116. <https://doi.org/10.1038/sj.embor.7400307>
6. Hignite, C. Drugs and Drug Metabolites as Environmental Contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and Salicylic Acid in Sewage Water Effluent / C. Hignite, D.L. Azarnoff // *Life Sci.* – 1977. – Vol. 20, No. 2. – P. 337–341. [https://doi.org/10.1016/0024-3205\(77\)90329-0](https://doi.org/10.1016/0024-3205(77)90329-0)
7. Kummerer, K. Antibiotics in the aquatic environment a review part I. / K. Kummerer // *Chemosphere*. – 2009. – Vol. 75, No. 4. – P. 417–434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>
8. Daigle, J. Acute responses of freshwater and marine species to ethyl estradiol and fluoxetine: MSc Thesis / J. Daigle. – USA: Louisiana State University, 2010.
9. The role of sorption processes in the removal of pharmaceuticals by fungal treatment of wastewater / D. Lucas [et al.] // *Sci. Total Environ.* – 2018. – Vol. 610 – 611. – P. 1147–1153. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.118>
10. Application of nanotechnologies for removing pharmaceutically active compounds in water: Development and future trends / Zh. Cai [et al.] // *Environ. Sci.: Nano*. – 2017. – Vol. 5, N 1. – P. 1–22. <https://doi.org/10.1039/c7en00644f>
11. Enami, S. Fenton chemistry at aqueous interfaces / S. Enami, Y. Sakamoto, A. J. Colussi // *Proc. National. Acad. Sci.* – 2014. – Vol. 111, No. 2. – P. 623–628. <https://doi.org/10.1073/pnas.1314885111>
12. Heterogeneous Fenton catalyst for the efficient removal of azo dyes in water / M. Blanco [et al.] // *Amer. J. Analyt. Chem.* – 2014. – Vol. 05, No. 08. – P. 490–496. <https://doi.org/10.4236/ajac.2014.58058>
13. Xu, L. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe_3O_4 magnetic nanoparticles / L. Xu, J. Wang // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2012. – Vol. 123–124. – P. 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.028>

14. S-doped α -Fe₂O₃ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of acid orange 7 and phenol / L. Guo [et al.] // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2010. – Vol. 96, No. 1–2. – P. 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.015>
15. Boron as a promoter in the goethite (α -FeOOH) phase: Organic compound degradation by Fenton reaction / A. M. Mesquita [et al.] // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2016. – Vol. 192. – P. 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.051>
16. Pouran, S. R. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions / S. R. Pouran, A. A. A. Raman, W. M. A. W. Daud // *J. Cleaner Prod.* – 2014. – Vol. 64. – P. 24–35. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.013>
17. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid / Y. Wang [et al.] // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2014. – Vol. 147. – P. 534–545. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.017>
18. Magnesium ferrite nanoparticles as a magnetic sorbent for the removal of Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solution / A. I. Ivanets [et al.] // *Ceram. Inter.* – 2018. – Vol. 44, No. 8. – P. 9097–9104. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.117>
19. Effect of metal ions adsorption on the efficiency of methylene blue degradation onto MgFe₂O₄ as Fenton-like catalysts / A. I. Ivanets [et al.] // *Colloids and Surf. A: Physicochemical. Engin. Aspects.* – 2019. – Vol. 571. – P. 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.071>
20. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes [et al.] // *Pure Appl. Chem.* – 2015. – Vol. 87. – P. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
21. Ibuprofen removal from a medicinal effluent: A review on the various techniques for medicinal effluents treatment / R. Davarnejad [et al.] // *Environ. Technol. Innovation.* – 2018. – Vol. 11. – P. 308–320. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.06.011>
22. Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system / N. Jallouli [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2018. – Vol. 334. – P. 976–984. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.045>
23. Matzek, L. W. Activated persulfate for organic chemical degradation / L. W. Matzek, K. E. Carter // *Chemosphere.* – 2016. – Vol. 151. – P. 178–188.
24. Degradation of Ibuprofen by UV-LED/catalytic advanced oxidation process / Zh. Wang [et al.] // *J. Water Process Eng.* – 2019. – Vol. 31. – P. 100808. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100808>
25. Adsorption and photocatalytic oxidation of ibuprofen using nanocomposites of TiO₂ nanofibers combined with BN nanosheets: Degradation products and mechanisms / L. Lin [et al.] // *Chemosphere.* – 2019. – Vol. 220. – P. 921–929. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.184>

References

1. Sumpter J. Pharmaceuticals in the Environment: Moving from a Problem to a Solution. *Green and Sustainable Pharmacy*. Berlin, Springer-Verlag, 2010. pp. 11–22. https://doi.org/10.1007/978-3-642-05199-9_2
2. Der Beek T. A., Weber F. A., Bergmann A., Hickmann S., Ebert I., Hein A., Küster A. A. Pharmaceuticals in the environment – Global Occurrences and Perspective. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, vol. 35, no. 4, pp. 823–835. <https://doi.org/10.1002/etc.3339>
3. Ratola N., Cincinelli A., Alves A., Katsoyiannis A. Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process. A mini review. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, vol. 239–240, pp. 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.040>
4. Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S. A., Wert E. C., Yoon J. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination*, 2007, vol. 202, no. 1–3, pp. 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.033>
5. Boxall A. The environmental side effects of medication. *European Molecular Biology Organization*, 2004, vol. 5, no. 12, pp. 1110–1116. <https://doi.org/10.1038/sj.embor.7400307>
6. Hignite C., Azarnoff D. L. Drugs and Drug Metabolites as Environmental Contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and Salicylic Acid in Sewage Water Effluent. *Life Sciences*, 1977, vol. 20, no. 2, pp. 337–341. [https://doi.org/10.1016/0024-3205\(77\)90329-0](https://doi.org/10.1016/0024-3205(77)90329-0)
7. Kummerer K. Antibiotics in the aquatic environment a review part I. *Chemosphere*, 2009, vol. 75, no. 4, pp. 417–434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>
8. Daigle J. *Acute responses of freshwater and marine species to ethyl estradiol and fluoxetine*: MSc Thesis. USA: Louisiana State University, 2010.
9. Lucas D., Castellet-Rovira F., Villagrana M., Badia-Fabregat M., Barceló D., Vicent T., Caminal G., Sarrà M., Rodríguez-Mozaz S. The role of sorption processes in the removal of pharmaceuticals by fungal treatment of wastewater. *Science of The Total Environment*, 2018, vol. 610–611, pp. 1147–1153. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.118>
10. Cai Zh., Dwivedi A. D., Lee W.-N., Zhao X., Liu W., Sillanpää M., Zhao D., Huang Ch.-H., Fu J. Application of nanotechnologies for removing pharmaceutically active compounds in water: Development and future trends. *Environmental Science: Nano*, 2017, vol. 5, no 1, pp. 1–22. <https://doi.org/10.1039/c7en00644f>
11. Enami S., Sakamoto Y., Colussi A. J. Fenton chemistry at aqueous interfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, vol. 111, no. 2, pp. 623–628. <https://doi.org/10.1073/pnas.1314885111>
12. Blanco M., Martinez A., Marcaide A., Aranzabe E., Aranzabe A. Heterogeneous Fenton catalyst for the efficient removal of azo dyes in water. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2014, vol. 05, no. 08, pp. 490–496. <https://doi.org/10.4236/ajac.2014.58058>

13. Xu L., Wang J. Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, vol. 123–124, pp. 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.028>
14. Guo L., Chen F., Fan X., Cai W., Zhang J. S-doped α-Fe₂O₃ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of acid orange 7 and phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, vol. 96, no. 1–2, pp. 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.015>
15. Mesquita A. M., Guimarães I. R., de Castro G. M., Gonçalves M. A., Ramalho T. C., Guerreiro M. C. Boron as a promoter in the goethite (α-FeOOH) phase: Organic compound degradation by Fenton reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, vol. 192, pp. 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.051>
16. Pouran S. R., Raman A. A. A., Daud W. M. A. W. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*, 2014, vol. 64, pp. 24–35. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.013>
17. Wang Y., Zhao H., Li M., Fan J., Zhao G. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, vol. 147, pp. 534–545. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.017>
18. Ivanets A. I., Srivastava V., Roshchina M. Y., Sillanpää M., Prozorovich V. G., Pankov V. V. Magnesium ferrite nanoparticles as a magnetic sorbent for the removal of Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solution. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 8, pp. 9097–9104. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.117>
19. Ivanets A. I., Roshchina M. Y., Srivastava V., Prozorovich V. G., Dontsova T., Nahirniak S., Pankov V. V., Hosseini-Bandegharai A., Tran H. N., Sillanpää M. Effect of metal ions adsorption on the efficiency of methylene blue degradation onto MgFe₂O₄ as Fenton-like catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, vol. 571, pp. 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.071>
20. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, vol. 87, pp. 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
21. Davarnejad R., Soofi B., Farghadani F., Behfar R. Ibuprofen removal from a medicinal effluent: A review on the various techniques for medicinal effluents treatment. *Environmental Technology & Innovation*, 2018, vol. 11, pp. 308–320. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.06.011>
22. Jallouli N., Pastrana-Martínez L. M., Ribeiro A. R., Moreira N. F. F., Faria J. L., Hentati O., Silva A. M. T., Ksibi M. Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system. *Chemical Engineering Journal*, 2018, vol. 334, pp. 976–984. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.045>
23. Matzek L. W., Carter K. E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. *Chemosphere*, 2016, vol. 151, pp. 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055>
24. Wang Zh., Srivastava V., Ambat I., Safaei Z., Sillanpää M. Degradation of Ibuprofen by UV-LED/catalytic advanced oxidation process. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, vol. 31, pp. 100808. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100808>
25. Lin L., Jiang W., Bechelany M., Nasr M., Jarvis J., Schaub T., Sapkota R. R., Miele Ph., Wang H., Xu P. Adsorption and photocatalytic oxidation of ibuprofen using nanocomposites of TiO₂ nanofibers combined with BN nanosheets: Degradation products and mechanisms. *Chemosphere*, 2019, vol. 220, pp. 921–929. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.184>

Інфармацыя аб аўтарах

Іванец Андрэй Іванавіч – д-р хім. навук, доцент, вяд. наўч. супраўднік, Інстытут абычай і неарганічнай хіміі, Нацыянальная акадэмія навук Беларусі (ўл. Сурганава, 9/1, 220072, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: andreiiivanets@ya.ru

Рошчына Марына Юрэўна – м.л. наўч. супраўднік, Інстытут абычай і неарганічнай хіміі, Нацыянальная акадэмія навук Беларусі (ўл. Сурганава, 9/1, 220072, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: roshchinamarina96@gmail.com

Прозоровіч Влaдaмaр Гeннaдaўeвaч – наўч. супраўднік, Інстытут абычай і неарганічнай хіміі, Нацыянальная акадэмія навук Беларусі (ўл. Сурганава, 9/1, 220072, Мінск, Рэспубліка Беларусь). E-mail: vladimirprozorovich@gmail.com

Information about the authors

Andrei I. Ivanets – D. Sc. (Chemistry) Associate Professor, Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andreiiivanets@ya.ru

Marina Yu. Roshchina – Junior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: roshchinamarina96@gmail.com

Vladimir G. Prozorovich – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vladimirprozorovich@gmail.com