

УДК 544.526:544.526.2:661.715.4

## Фотокаталітична деградація органічних сполук з використанням діоксиду титану та циклодекстринів

С.В. Рябов, С.І. Сінельников, О.А. Опанасенко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Узагальнено основні принципи фотокаталізу і розглянуто параметри, які впливають на фотокаталітичні процеси за участю діоксиду титану. Зокрема проаналізовано роль циклодекстрину та механізм дії діоксиду титану в процесах фотодеградації органічних сполук.*

**Ключові слова:** фотокаталіз, фотодеградація, діоксид титану, циклодекстрин, квантовий вихід, напівпровідник, органічні забруднювачі.

### Вступ.

Одна з нагальних проблем – постійне зростання кількості органічних забруднювачів у повітрі та стічних водах, що спричиняє погіршення екологічного стану навколишнього середовища [1, 2].

На сьогодні відомо багато методів очищення води і повітря: відстоювання, фільтрування, коагуляція, адсорбція, абсорбція, нейтралізація, відновлення, флоатція, флокуляція, екстракція, десорбція, зворотний осмос, ультрафільтрування, іонний обмін, перегонка і ректифікація, концентрування, окиснення хімічними реагентами, електрохімічне очищення, магнітний, ультразвуковий і метод утворення осадів та ін. [3]. Недоліки цих методів полягають у тому, що вони не забезпечують оптимальних параметрів очищення довкілля від більшості сучасних органічних забруднювачів.

Тому актуальна розробка нових екологічно безпечних методів утилізації синтетичних органічних речовин. Наразі очисні системи, здебільшого, використовують гетерогенні фотокаталізатори-напівпровідники, створені на основі діоксиду титану ( $\text{TiO}_2$ ). Це пов'язано з його значною фотокаталітичною активністю, високою хімічною стабільністю, низькою вартістю та відсутністю токсичності. Однак, фотокаталіз із використанням  $\text{TiO}_2$  має низку істотних недоліків. Скажімо, ширина забороненої зони (зони каталізатора, яка відповідає за здатність поглинати світло і діяти як типовий фотокаталізатор)  $\text{TiO}_2$  становить 3,0–3,2 eV; область поглинання світла лежить в ультрафіолетовій частині спектра, тому ефективність роботи фотокаталізаторів під дією видимого опромінення менша 10 %. Також спостерігається недостатній квантовий вихід фотоперетворення, що пов'язано з високим ступенем рекомбінації носіїв заряду, малою питомою поверхнею, а також низькою адсорбційною

здатністю  $\text{TiO}_2$ . Тому підвищення фотокаталітичної активності каталізаторів на основі  $\text{TiO}_2$  – важливе завдання сьогодення [4, 5].

Одним із методів підвищення інтенсивності фотодеградації органічних забруднювачів є нанесення  $\text{TiO}_2$  на відповідний носій, що дає змогу збільшити питому поверхню каталізаторів і, відповідно, полегшити доступ реагентів до активних центрів  $\text{TiO}_2$ . Інший шлях – допування  $\text{TiO}_2$  атомами неметалів (наприклад нітрогену) чи наночастинками металів (зокрема благородних). Це гарантує додаткове поглинання у видимому діапазоні спектра і водночас підвищує ефективність процесу розділення зарядів [4, 5].

Перспективним напрямом підвищення фотоактивності каталізатора є використання систем, що містять  $\text{TiO}_2$  та циклодекстрини [6, 7], що дає змогу прискорити фотодеградацію органічних сполук за рахунок збільшення їх адсорбції на поверхні  $\text{TiO}_2$ .

### Основні принципи фотокаталізу.

Фотокаталізом називається збудження чи зміна швидкості хімічних реакцій під дією світла за наявності певних речовин (фотокаталізаторів). Ці сполуки, поглинаючи кванти світла, беруть участь у хімічних перетвореннях реагентів, багаторазово вступаючи з ними в проміжну взаємодію та відновлюючи свій початковий хімічний склад після кожного циклу такої взаємодії.

Гетерогенний фотокаталіз на напівпровідникових матеріалах дедалі ширше використовується у процесах очищення води від забруднювачів природного й техногенного походження, для дезінфекції та детоксикації води, видалення газоподібних шкідливих речовин, при органічному синтезі, осадженні металів тощо [7]. Серед цих процесів протягом останніх років

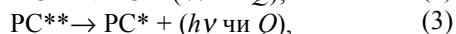
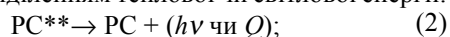
привертає увагу гетерогенний фотокаталіз за участю  $\text{TiO}_2$ .

Основні фотофізичні та фотохімічні принципи фотокаталізу з  $\text{TiO}_2$  досліджено й викладено в багатьох літературних джерелах, зокрема в роботах [8, 9]. Вивчаючи, наприклад, швидкість фотодеградації 1,3-дифенілізобензофурану, автори роботи [10] дійшли висновку про те, що тільки ті його молекули, які перебувають у безпосередньому контакті з поверхнею каталізатора, піддаються фотокаталітичній деградації.

Фотокаталітична реакція ініціюється тоді, коли фотокаталізатор (PC) поглинає квант світла і переходить у збуджений стан:

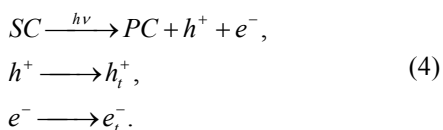


Електронно-збуджений стан триває недовго, і фотокаталізатор швидко переходить в основний або інший енергетично нижчий стан; цей процес супроводжується виділенням теплової чи світлової енергії:



де:  $Q$  – теплова енергія.

Аналогічні процеси у фотокаталізі на напівпровідниках (SC) відповідно дають утворенню пари електрон – дірка ( $e^-$  і  $h^+$ ) і стабілізації цих носіїв заряду на дефектах:

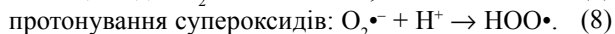
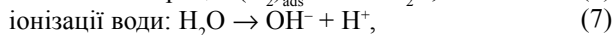
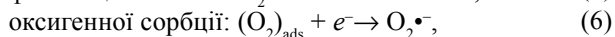
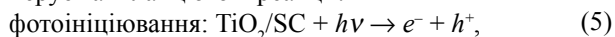


де:  $h_t^+$  і  $e_t^-$  – захоплені носієм заряду.

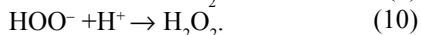
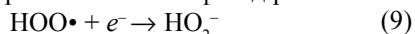
Електрон і дірка досить рухливі, певна їх частина рекомбінує під час руху в частинці напівпровідника, а решта виходять на поверхню і утримуються там. Вони надзвичайно реакційноздатні.

Фотокаталізатор у збудженому стані має високий окисно-відновний потенціал, який становить приблизно  $-0,1$  і  $+3$  В щодо нормального водневого електрода для електрона й дірки відповідно.

Отже, наявність пари електрон-дірка ( $e^-$  і  $h^+$ ) генерує такі ланцюгові реакції:



Гідропероксильний радикал (див. рівняння 8) удвічі збільшує тривалість життя фотодірки:

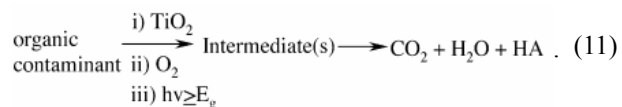


На поверхні збудженого фотокаталізатора-напівпровідника можуть відбуватися процеси як окиснення, так і відновлення. Електрон і дірка рекомбінують, якщо кисень здатен забирати електрони для утворення супероксиду ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), його протонованої форми, гідропероксильного радикала ( $\text{HO}_2^{\bullet}$ ) і пероксиду

гідрогену  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### Механізм дії діоксиду титану в процесах фотодеградації.

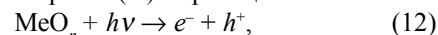
Діоксид титану – напівпровідникова сполука, що широко використовується як фотокаталізатор для генерації носіїв заряду, тим самим індукуючи відновлювальні та окиснювальні процеси. Зазвичай для аеробної фотокаталітичної реакції за участю титановмісних сполук  $\Delta G$  є негативною величиною, на відміну від реакції фотосинтезу [11]. Загальну схему фотокаталітичної деградації органічних сполук за участю  $\text{TiO}_2$  та утворення відповідних продуктів можна зобразити так:



Численними дослідженнями встановлено, що фотокаталітична деградація органічних сполук здебільшого здійснюється саме на поверхні  $\text{TiO}_2$  [12–15].

Сукупність стадій, що відбуваються за радикально-ланцюговим та іонно-молекулярним механізмом на поверхні  $\text{TiO}_2$ , в кінцевому результаті спричиняє відносно швидку деструкцію та мінералізацію органічних сполук з утворенням простих нешкідливих сполук ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  та ін.).

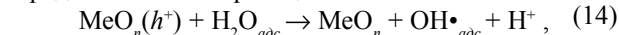
$\text{TiO}_2$  завдяки своїм фотокаталітичним властивостям є одним із найкращих матеріалів для розкладання органічних сполук. Зі зменшенням розміру площа питомої поверхні його частинок збільшується, відповідно зростає їхня фотоактивність. Під дією УФ-опромінення на поверхні високодисперсних частинок  $\text{TiO}_2$  відбувається низка процесів з утворенням дірок ( $h^+$ ) і вільних електронів ( $e^-$ ) за реакцією:



які, в свою чергу, сприяють утворенню реакційноздатних радикалів, серед яких радикал  $\text{O}_2^{\bullet-}$  утворюється за реакцією:



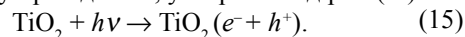
а радикал  $\text{OH}^{\bullet}$  – за реакцією:



де: Me – метали з групи полівалентних металів.

Крім того, уможливується утворення інших проміжних радикалів типу  $\text{TiOH}_2^{\bullet+}$  і  $\text{TiO}_2\text{H}^{\bullet+}$ , що мають високу реакційну активність і сприяють деструкції стійких органічних забруднювачів [16].

В атомі титану електрони заповнюють рівні  $4s^2$  і  $3d^2$ , а кисню (III) –  $2s^2$  і  $2p^4$ . У  $\text{TiO}_2$  атоми титану формують неправильний октаедр і мають електронну конфігурацію  $\text{Ti}^{4+}(3d^0)$ . Коли  $\text{TiO}_2$  піддається УФ-опроміненню, електрони з валентної зони ( $e^-$ ) переходять у зону провідності, утворюючи дірки ( $h^+$ ):



Існують три типи кристалічної структури  $\text{TiO}_2$ : анатаз, рутил і брукіт. Інтервал між валентною зоною та зоною провідності становить для анатазу 3,2 eВ,

для рутилу 3,02 еВ, для брукіту 2,96 еВ. Отже, світло з довжиною хвилі ( $\lambda$ ) < 385 нм збуджує електрон, який переходить від валентної до зони провідності, утворюючи пару електрон–дірка.

Фотокаталізатор характеризується спроможністю адсорбувати одночасно два реагенти, які при ефективному поглинанні світла можуть бути відновленими чи окисненими. Також властивістю фотокаталізатора є здатність переносити електрони від зони провідності до адсорбованої частинки (акцептора); ця здатність залежить від положення зони енергії (смуги енергії) напівпровідника та редокс-потенціалів адсорбату.

Якщо адсорбовані пари являють собою воду та розчинений кисень ( $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ ), тоді вода окиснюється позитивним зарядом і розщеплюється на  $\text{OH}\cdot$  і  $\text{H}^+$ . Оскільки кисень є сильним окисником, він відновлюється фотоелектроном у зоні провідності з утворенням аніон-радикала  $\text{O}_2\cdot^-$ , який, у свою чергу, реагує з протоном  $\text{H}^+$ , генеруючи гідропероксильний радикал ( $\text{HO}_2\cdot$ ). При подальших зіткненнях з електроном утворюється радикал  $\text{HO}_2^-$ , який розщеплюється на протон і молекулу  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Наведений ланцюг реакцій приводить до утворення реакційноздатних кисневмісних частинок, таких як  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2\cdot^-$  та  $\text{OH}\cdot$ .

Допоміжний вплив на цей процес чинить барботування іонізованим повітрям, збагаченим киснем. Під дією імпульсного високовольтного розряду за підвищеної концентрації кисню в повітряному потоці формується повітряне середовище з підвищеною окиснювальною активністю, оскільки при цьому утворюються озон, атомарний кисень і низка радикалів; серед них найактивнішими і довгоіснуючими є  $\text{OH}\cdot$  і система  $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2$ , які в складних фотокаталітичних реакціях зумовлюють подальші процеси розриву зв'язків і трансформацію високомолекулярних органічних речовин у різноманітні проміжні сполуки.

Отже, комплексний фізико-хімічний гомогенно-гетерогенний вплив описаних факторів на деструкційні процеси у водному середовищі, яке містить Фентонівський реагент (розчин пероксиду гідрогену та солі феруму) і дисперговані частинки  $\text{TiO}_2$ , який додатково підсилюється барботуванням іонізованим повітрям, збагаченим киснем, забезпечує достатню ефективність процесів очищення води від стійких органічних сполук. Згідно з проведеними дослідженнями [17,18], у процесі трансформації органічних речовин під дією УФ-опромінення утворюються проміжні сполуки, а потім відбувається повна їх мінералізація.

Використання комбінованої технології гомогенно-гетерогенної фотокаталітичної обробки водних систем, що містять стійкі органічні сполуки, дає змогу забезпечити ефективне очищення. При цьому ступінь очищення визначається концентрацією введеного  $\text{TiO}_2$ , а також іонізованого повітря, збагаченого

киснем, і тривалістю УФ-опромінення. Певну роль відіграє питома площа поверхні та властивості каталітичних шарів, нанесених на мембрани, розмір пор, а також характеристики кристалічних фракцій  $\text{TiO}_2$  з переважно анатазною структурою. Наразі, відомі шляхи удосконалення цих технологій, наприклад, синтез оксидів металів із покращеними фотокаталітичними властивостями для розвитку комбінованого гетерогенно-гомогенного фотокаталізу і поєднання його з іншими фізико-хімічними процесами.

#### Параметри впливу на фотокаталітичні процеси.

Фотокаталітичні процеси досить складні і залежать від багатьох факторів, а саме інтенсивності освітлення, природи та концентрації субстрату і фотокаталізатора, рН середовища й температури реакції.

##### Інтенсивність світла.

Швидкість фотокаталітичної реакції досить сильно залежить від поглинання випромінювання фотокаталізатором. У роботах [19, 20] показано, що швидкість фотокаталітичної деградації зростає разом із посиленням інтенсивності освітлення. Вид світлової енергії не впливає на перебіг реакції.

На жаль, тільки 5 % від загального опромінення природного сонячного світла мають достатньо енергії, щоб викликати ефективну фотосенсибілізацію. Крім того, втрати енергії за рахунок відбиття світла і у вигляді тепла неминучі при фотопроцесах [7]. Це обмеження потребує додаткових досліджень у галузі застосування  $\text{TiO}_2$  для очищення води й повітря від забруднювачів.

Загалом, кванти світла, поглинуті будь-яким фотокаталізатором чи реагентом, визначаються квантовим виходом  $\Phi_{\text{зар}}$ :

$\Phi_{\text{зар}}$  = швидкість реакції / швидкість поглинання випромінювання. (16)

Через те що оксид металу, як от  $\text{TiO}_2$ , в гетерогенній системі не може адсорбувати все випромінювання через рефракцію, досить важко експериментально визначити квантовий вихід. Велике розсіювання світла у твердій/рідкій фазі – це ще один фактор, що обмежує фотонну ефективність теплової рекомбінації між електроном і діркою. Тому використання термінів «квантовий вихід» і «ефективність» у гетерогенних системах недоцільне.

У літературі [21] запропоновано альтернативний метод встановлення ефективності процесу шляхом визначення відносної фотонної ефективності  $B_r$ . У такому разі квантовий вихід можна обчислити за допомогою рівняння:

$$\Phi = B_r \cdot \Phi_{\text{фенол}} \quad (17)$$

де:  $\Phi_{\text{фенол}}$  – квантовий вихід при окиснювальній фотокаталітичній деградації фенолу за допомогою  $\text{TiO}_2$  марки Degussa P-25, що використовувався як стандартний каталізатор.

##### Природа і концентрація субстрату.

Органічні молекули, які можуть ефективно утри-

муватися на поверхні фотокаталізатора, більше піддаються процесам прямого окиснення. Зазначено [22], що фотокаталітична деградація ароматичних вуглеводнів залежить від природи замісника, наприклад, нітрофенол, порівняно з фенолом, має вищу адсорбційну здатність і, відповідно, більшу швидкість деградації. Також при вивченні деградації хлорароматичних вуглеводнів було доведено, що монохлоровані феноли розкладаються швидше, ніж ди- чи трихлоровані похідні.

Слід зауважити, що під час фотокаталітичного окиснення концентрація органічного субстрату залежить від його фотонної ефективності. Проте за високої концентрації субстрату фотонна ефективність зменшується і поверхня  $\text{TiO}_2$  стає насиченою, що призводить до дезактивації каталізатора.

#### *Природа фотокаталізатора.*

Існує пряма кореляція між швидкістю розкладу органічного забруднювача та величиною питомої поверхні фотокаталізатора  $\text{TiO}_2$ . Автори роботи [23] встановили, що швидкість реакції залежить від кількості фотонів, які потрапляють на фотокаталізатор, тобто реакція відбувається тільки в адсорбованій фазі напівпровідникових частинок. Важливим параметром впливу на продуктивність фотокаталізатора у процесах фотокаталітичного окиснення є структура поверхні, а саме розмір частинок і агрегатів.

Для того, щоб створити еталонну форму каталізатора для фотокаталітичного застосування з бажаними фізичними властивостями, активністю і стабільністю було синтезовано та досліджено низку різноманітних каталізаторних форм. Авторами робіт [24, 25] показано, що існує чіткий зв'язок між характером поверхні та розміром частинок і властивостями каталізаторів. Раціональна розробка шляхів синтезу створює можливості для виготовлення потенційно корисних матеріалів. Наприклад, чим менший розмір наночастинок  $\text{TiO}_2$ , тим вищий ступінь перетворення у газовій фазі при фотомінералізації органічних сполук.

#### *Концентрація фотокаталізатора.*

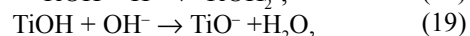
На швидкість фотокаталітичної реакції сильно впливає концентрація фотокаталізатора. Гетерогенним фотокаталітичним реакціям, як відомо, властиве пропорційне посилення фотодеградації зі зростанням концентрації каталізатора [7].

Як правило, для будь-якого фотокаталітичного процесу визначають оптимальну концентрацію каталізатора, щоб забезпечити повне поглинання ефективних фотонів і уникнути надлишку каталізатора, оскільки за надмірної концентрації фотокаталізатора покращується розсіювання світла, що у свою чергу зменшує темпи фотокаталітичної деградації [26].

#### *Величина рН середовища.*

Важливим параметром фотокаталітичних реакцій, що здійснюються на поверхні частинок, є рН розчину, оскільки він визначає заряд поверхні фотокаталі-

затора і розмір утворюваних агрегатів. У кислому або лужному середовищі поверхня  $\text{TiO}_2$  буває протонувана або депротонувана:



тобто поверхня  $\text{TiO}_2$  позитивно заряджена в кислому середовищі (рН < 6,9) і негативно заряджена у лужному середовищі (рН > 6,9). Діоксид титану, як повідомляється у роботі [7], має вищу окиснювальну активність за нижчих значень рН, але надлишок іонів  $\text{H}^+$  за дуже малих значень рН може зменшувати швидкість реакції.

В роботах [27, 28] досліджено вплив рН на фотокаталітичні реакції органічних сполук і адсорбцію на поверхні  $\text{TiO}_2$ . Аналіз результатів показав, що регулюванням рН середовища можна істотно підвищити ефективність фотовидалення органічних забруднювачів за наявності  $\text{TiO}_2$ .

#### *Температура реакції.*

Експериментальні дослідження залежності швидкості реакції розкладання органічних сполук від температури проводилися з 1970-х років [22]. У роботі [7] вивчено залежність фотокаталітичної активності від температури. Показано, що підвищення температури сприяє рекомбінації носіїв заряду і десорбції адсорбованих реагентів, результатом чого є зниження фотокаталітичної активності. Це відповідає рівнянню Арреніуса, для якого характерна константа швидкості рівняння першого порядку ( $K_{\text{app}}$ ) повинна лінійно зростати з  $\exp(-1/T)$ .

#### **Роль циклодекстрину у фотокаталітичних процесах з використанням діоксиду титану і механізми впливу на ці процеси.**

Циклодекстрини – циклічні олігосахариди, які завдяки своїй будові здатні формувати комплекси з іншими сполуками типу «господар/гість». Молекула циклодекстрину має форму зрізаного конуса (тора). Ця форма стабілізована водневими зв'язками між ОН-групами, а також  $\alpha$ -D-1,4-глюкозидними зв'язками. Всі ОН-групи в циклодекстрині (ЦД) перебувають на зовнішній поверхні молекули. При цьому внутрішня поверхня молекули гідрофобна, здатна створювати у водних розчинах комплекси включення з іншими молекулами органічної та неорганічної природи.

У таких комплексах порожнина ЦД відіграє роль «господаря», а включена сполука – «гостя». Формування комплексів спричинює зміну властивостей включених сполук. Нерозчинні у воді сполуки набувають кращої розчинності та стабільності у процесах окиснення, гідролізу тощо. Завдяки своїм властивостям ЦД широко застосовуються в харчових технологіях, фармацевтиці, біотехнології, а також мають значні перспективи використання у процесах очищення води від органічних забруднювачів.

У літературі [5, 6] досліджено вплив ЦД на фотодеградацію біс(4-гідроксифеніл)етану та

1,1-біс(4-гідроксифеніл)циклогексану з використанням  $\text{TiO}_2$ . Запропоновано модель взаємодії бісфенол- $\beta$ -ЦД- $\text{TiO}_2$ , де органічна сполука спочатку вступає у взаємодію типу «господар/гість» із  $\beta$ -ЦД, а потім адсорбується на поверхні  $\text{TiO}_2$ . По суті це означає, що  $\beta$ -ЦД виступає в ролі «містка» для органічних речовин при адсорбції на  $\text{TiO}_2$ . Показано, що введення в систему  $\beta$ -ЦД значно підвищує інтенсивність фотодеградації сполук органічної природи.

Авторами роботи [5] зазначено, що після опромінення 1,1-біс(4-гідроксифеніл)циклогексану протягом 12 год. ефективність фотодеградації за наявності  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -ЦД й  $\text{TiO}_2$  сягає 49, 90 і 86 % відповідно, а за відсутності ЦД фотодеградація становила тільки близько 20 %. Зниження ефективності фотодеградації органічних сполук при використанні  $\alpha$ -ЦД порівняно з  $\beta$ - і  $\gamma$ -ЦД автори роботи [6] пояснюють тим, що  $\alpha$ -ЦД не може формувати стійкі комплекси типу «господар/гість» з цією органічною речовиною, внаслідок чого в системі перебувають вільні молекули бісфенолу, які вступають у конкурентну адсорбцію на поверхні  $\text{TiO}_2$ . Тому за наявності  $\alpha$ -ЦД кількість молекул бісфенолу, адсорбованого на поверхні  $\text{TiO}_2$ , різко зменшується, що веде до сповільнення швидкості його фотодеградації [6].

Слід зазначити, що на фотокаталітичні процеси з використанням  $\text{TiO}_2$  впливають рН середовища, концентрація ЦД і речовин, що підлягають фотодеградації. В літературі [29] зазначено, що при збільшенні рН від 3 до 12 швидкість фотодеградації біс(4-гідроксифеніл)етану знижується. На думку авторів, це пов'язано зі зміною поверхневого заряду  $\text{TiO}_2$  з позитивного на негативний і погіршенням адсорбції фенолят-аніона. Встановлено, що оптимальним значенням рН при фотодеградації біс(4-гідроксифеніл)етану є 6.

У джерелах [5, 6] зазначено, що максимальну швидкість фотодеградації біс(4-гідроксифеніл)етану зафіксовано за концентрації для  $\beta$ -ЦД  $4,6 \cdot 10^{-5}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ , а для 1,1-біс(4-гідроксифеніл)циклогексану –  $2,0 \cdot 10^{-4}$  моль $\cdot$ л $^{-1}$ . Такі значення концентрацій можна обґрунтувати тим, що адсорбція  $\beta$ -ЦД на  $\text{TiO}_2$  зростає разом зі збільшенням концентрації  $\beta$ -ЦД до певної межі. Коли адсорбція сягає рівноважного стану і  $\beta$ -ЦД не може більше адсорбуватися на поверхні  $\text{TiO}_2$ , виникає конкуренція між молекулами бісфенолу і неадсорбованими молекулами  $\beta$ -ЦД, внаслідок чого відбувається зниження темпів фотодеградації біс(4-гідроксифеніл)етану.

Відомо, що фотодеградація органічних субстратів приводить до їх мінералізації та утворення карбонових кислот. Так, для вивчення ролі ЦД у фотокаталітичних процесах було досліджено їх вплив на ступінь мінералізації органічних сполук шляхом вимірювання кількості утвореного  $\text{CO}_2$ . Показано [5], що мінералізація 1,1-біс(4-гідроксифеніл) циклогексану за

наявності  $\beta$ -ЦД відбувається швидше, наприклад після 80 хв. УФ-опромінення субстрату ефективність мінералізації становила 70 %. Для порівняння – ефективність мінералізації для систем, що не містять  $\beta$ -ЦД, становить тільки 30 %.

Виходячи з аналізу продуктів реакції, можна сказати, що фотодеградація 1,1-біс(4-гідроксифеніл)циклогексану за наявності  $\beta$ -ЦД включає два процеси – фотоліз і фотоокиснення. Так, наприклад, 4-(1-(4-гідроксифеніл)пентил)фенол є продуктом фотолізу. Про процеси фотоокиснення свідчать продукти гідрокси- і карбоксилування, а саме 4-(2,4,5-тригідроксифеніл)-4-(4-гідроксифеніл)бутанова кислота, 5,5-біс(4-гідроксифеніл)пентанова кислота тощо.

В літературі [30] досліджено деградацію парацетамолу з використанням суспензії  $\beta$ -ЦД/ $\text{TiO}_2$ . Після утворення комплексу включення парацетамол- $\beta$ -ЦД каталітична деградація парацетамолу значно посилюється при опроміненні видимим світлом у суспензії  $\beta$ -ЦД/ $\text{TiO}_2$ . Послідовна фотокаталітична деградація парацетамолу при дії видимого світла показала, що система  $\beta$ -ЦД/ $\text{TiO}_2$  може бути ефективним і стабільним каталізатором.  $\beta$ -ЦД/ $\text{TiO}_2$  виявляє значну фотокаталітичну активність переважно тому, що  $\beta$ -ЦД може перехоплювати фотогенеровані дірки, що є результатом рекомбінації  $e_{CB}^-/h_{VB}^+$ . Крім того,  $\beta$ -ЦД може слугувати каналом або містком між органічними сполуками та поверхнею  $\text{TiO}_2$ , що сприяє взаємодії між ними.

Також досліджено вплив  $\beta$ -ЦД на фотодеградацію бісфенолу А (ВРА) за наявності  $\text{TiO}_2$ . Авторами роботи [31] доведено, що  $\beta$ -ЦД може підвищувати фотодеградацію при опроміненні УФ-світлом. Швидкість фотодеградації ВРА у водному розчині, що містить  $\beta$ -ЦД і  $\text{TiO}_2$ , була значно більшою, ніж у водному розчині, що містив тільки  $\text{TiO}_2$ . Константи швидкості реакції і адсорбції мають значення  $0,831$  мг $\cdot$ л $^{-1}$  $\cdot$ хв $^{-1}$  і  $1,51 \cdot 10^{-2}$  л $\cdot$ моль $^{-1}$  відповідно для системи, яка містить  $\text{TiO}_2$  і  $\beta$ -ЦД (порівняно з величинами  $0,350$  мг $\cdot$ л $^{-1}$  $\cdot$ хв $^{-1}$  і  $1,09 \cdot 10^{-2}$  л $\cdot$ моль $^{-1}$  відповідно для системи, що містить тільки  $\text{TiO}_2$ ). Ефективність фотодеградації ВРА зменшується зі збільшенням початкової концентрації ВРА, проте вона більша у водному розчині, що містить  $\beta$ -ЦД і  $\text{TiO}_2$  порівняно з розчином, що містив тільки  $\text{TiO}_2$ . Після 60 хв. опромінення  $\beta$ -ЦД може підвищити ефективність фотодеградації на 23 % за концентрації  $10$  мг $\cdot$ л $^{-1}$  ВРА в системі UV-Vis/ $\text{TiO}_2$  за рН 6,0. Після 120 хв. опромінення ефективність мінералізації ВРА досягла 100 % за наявності  $\beta$ -ЦД, натомість за відсутності  $\beta$ -ЦД вона мала значення 36,7 %. Підвищення фотодеградації ВРА пов'язане переважно з підвищенням адсорбції ВРА на  $\text{TiO}_2$  завдяки взаємодії ВРА з  $\beta$ -ЦД.

На основі розглянутого вище можна зробити висновки про те, що ЦД відіграє позитивну роль у фотокаталітичних процесах. Його наявність дає змогу

прискорити фотодеградацію органічних сполук за рахунок збільшення адсорбції на поверхні  $\text{TiO}_2$ .

### 5. Аналітичні методи, використані для вивчення кінетики та аналізу речовин, які утворюються у процесі фотодеградації.

Використання досягнень квантової хімії, спектроскопії, хімічної кінетики, а також поява нових експериментальних методів дослідження, передусім методів вивчення швидкоплинних процесів і короткоіснуючих проміжних речовин, дало змогу розвинути детальні уявлення про закони взаємодії фотонів з атомами й молекулами, про природу збуджених електронних станів молекул, механізми фотофізичних і фотохімічних процесів.

Для вивчення кінетики й аналізу речовин, що утворюються у процесі фотодеградації, використовують різні аналітичні методи. Найчастіше це високоефективна рідинна хроматографія [32], УФ-спектроскопія, рентгено-структурний аналіз, дослідження кількості вуглекислого газу, утвореного внаслідок мінералізації органічних речовин та ін.

При дослідженні якісних і кількісних характеристик продуктів фотодеградації застосовують оптичну та радіоспектроскопію [33]. Для визначення дози опромінення і квантового виходу користуються актинометрами. Властивості короткоіснуючих збуджених станів, зазвичай, вивчають методами флуоресцентної і фосфоресцентної оптичної емісійної спектроскопії та абсорбційної спектроскопії. Особливо важливе значення для дослідження механізму фотохімічних реакцій мають імпульсні методи: імпульсний фотоліз, лазерна спектроскопія. Ці методи дають змогу вивчати кінетику первинних реакцій збуджених молекул, нестабільні проміжні продукти і кінетику їх перетворень.

Фотохімічні методи застосовують і для дослідження звичайних термічних реакцій радикалів, іонів та інших проміжних речовин. Важливу інформацію про механізм фотохімічних процесів дають радіоспектроскопічні методи, засновані на динамічній поляризації ядер і електронів.

Питому площу поверхні і пористість каталітичних систем досліджують за допомогою автоматичного газо-адсорбційного аналізатора

багатоточкового вимірювання методом ВЕТ (Brunauer–Emmett–Teller) за низькотемпературною адсорбцією азоту. Фазовий склад і структурні параметри зразків визначають за допомогою рентгенографії. Оптичні характеристики продуктів фотокаталізу досліджують з використанням УФ-спектроскопії та ІЧ-спектроскопії.

Каталітичну активність систем вивчають у процесі фоторозкладу барвника органічної природи (на прикладі метиленового синього) на фотокаталітичній установці статичного типу під дією УФ-випромінювання.

### Висновки.

На сьогодні однією з головних проблем екології є зростання кількості органічних забруднювачів у навколишньому середовищі. Тому актуальним є пошук нових екологічно безпечних методів очищення водних ресурсів і повітря від синтетичних органічних сполук.

Наразі, очисні системи здебільшого використовують гетерогенні фотокаталізатори, створені на основі  $\text{TiO}_2$ , який відзначається високою фотокаталітичною активністю, хімічною стабільністю та низькою токсичністю. Недоліками його є низька ефективність роботи під дією видимого спектра світла, малі значення квантового виходу тощо. Для усунення цих вад розробляється низка нових методик і модифікованих матеріалів.

Перспективним напрямом підвищення інтенсивності фотодеградації органічних забруднювачів є введення циклодекстрину в середовище, де відбуваються фотокаталітичні процеси за участю діоксиду титану, що дає змогу прискорити фотодеградацію органічних сполук за рахунок збільшення їх адсорбції на поверхні  $\text{TiO}_2$ . Слід зазначити, що на інтенсивність і ступінь перебігу фотокаталітичних процесів з використанням  $\text{TiO}_2$  впливають також рН середовища, концентрація циклодекстрину й речовин, що підлягають фотодеградації.

Отже, розглянуті вище результати досліджень показали, що запропонована система органічний забруднювач – циклодекстрин –  $\text{TiO}_2$  значно підвищує інтенсивність фотодеградації і може бути перспективною для розробки сучасних очисних систем довкілля.

## Література

1. Gogate P.R., Pandit A.B. // J. Adv. Environ. Res. – 2004. – Vol. 8. – P. 501–551.
2. US EPA, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, 40 CFR, part 63, 2006.
3. Голюков А.П., Дейнека О.Г., Позднякова Л.О., Черномаз П.О. Регіональна економіка та природокористування: Навч. посібник // За ред. А.П. Голюкова. – К.: Центр учбової л-ри, 2009. – 352 с.
4. Федотова М.П. Высокодисперсные

бикомпонентные фотокаталитизаторы на основе диоксида титана: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2009. – 22 с.

5. Wang Guanghui, Purong Qi, Xiaofei Xue et al. // J. Sci. Direct. – 2007. – Vol. 67. – P. 762 – 769.
6. Guanghui Wang, Feng Wu, Xu Zhang et al. // J. of Hazardous Mater. – 2006. – Vol. 133. – P. 85 – 91.
7. Gaya U.I., Abdullah A.H. // J. of Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Reviews. – 2008. – Vol. 9. –

- P. 1 – 12.
8. Zhao J., Yang X. // *J. Building and Environment*. – 2003. – **38**, No.5. – P. 645–654.
  9. Dung, N.T., Khoa N.V., Herrmann J.M. // *J. Int. J. Photoenergy*. – 2005. – Vol. 7. – P. 11 – 15.
  10. Vinodgopal K., Kamat P.V. // *J. Phys. Chem.* – 1992. – Vol. 96. – P. 5053.
  11. O. Carp, C.L. Huisman and A. Reller // *J. Prog. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 32. – P. 33 – 177.
  12. Mills A., Le Hunte S. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 1997. – Vol. 108. – P. 1–35.
  13. Horvath I.T. // *J. of Encyclopedia Catalysis*. – 2003. – Vol. 5. – P. 577.
  14. Clarke J., Hill R.R., Roberts D.R. // *J. Chem. Tech. Biotechnol.* – 1997. – **68**, No.4. – P. 397– 404.
  15. Lawless D., Serpone N., Meisel D. // *J. Phys. Chem.* – 1991. – **95**, No.13. – P. 5166 –5170.
  16. Ковалева О.В., Ковалев В.В., Дука Г.Г. // *J. Studia Universitatis, ser. St. ale natur., Chis.:USM.* – 2007. – №1. – P. 246-255.
  17. Bunescu A., Covaliov V., Covaliova O. et al. *Book of Proceedings of Int. Congress: “Water: Ecology and Technology”*. – Moscow, 2006.
  18. Covaliova O., Covaliov V., Bolt M., Cinclei A. *3<sup>rd</sup> Intl. Conference on Ecological Chemistry: Book of proceedings*, Chisinau. – Moldova, 2005. – С. 163–169.
  19. Muneer M., Qamar M., Bahnemann D. // *J. Environmental Management*. – 2006. – Vol. 80. – P. 99–106.
  20. Karunakaran C., Senthilvelan S. // *J. Catal. Comm.* – 2005. – Vol. 6. – P. 159–165.
  21. Serpone N. // *J. Photochem. Photobiol. A*. – 1997. – Vol. 104. – P. 1–11.
  22. Huqul M., Ercaq E., Apak R. // *J. Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*. – 2002. – **37**, No.3. – P. 365–383.
  23. Kogo K., Yoneyama H., Tamura H. // *J. Phys. Chem.* – 1980. – Vol. 84. – P. 1705–1710.
  24. Mohammadi M.R., Cordero-Cabrera M.C., Fray D.J. and Ghorbani M. // *J. Sens. Actuators B: Chem.* – 2006. – Vol. 120. – P. 86–95.
  25. Diebold U. // *J. Surf. Sci. Rep.* – 2003. – Vol. 48. – P. 53–229.
  26. Chun H., Yizhong W. and Hongxiao T. // *J. Chemosphere*. – 2000. – Vol. 41. – P. 1205–1209.
  27. Wang W.Y., Ku Y. // *J. Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*. – 2007. – Vol. 302. – P. 261–268.
  28. Mrowetz M., Selli E. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* – 2006. – Vol. 180. – P. 15– 22.
  29. Willner I., Eichenen. Y., Willner B. // *Res. Chem. Intermed.* – 1994. – Vol. 20. – P. 681 – 700.
  30. Xu Zhang, Feng Wu, Nansheng Deng. // *J. Catalysis Communications*. – 2010. – Vol 11. – P. 422 – 425.
  31. Guanghui Wang, Feng Wu, Xu Zhang et al. // *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry*. – 2006. – Vol. 176. – P. 49–56.
  32. Дорохова О.М., Прохорова Г.В. *Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу.* – М.: Вища школа, 1991. – 256 с.
  33. Вязьмин С.Ю., Рябухин Д.С., Васильев А.В. *Электронная спектроскопия органических соединений.* – Санкт-Петербург: СПбГЛТА, 2011. – 30 с.

Надійшла до редакції 1 березня 2013 р.

## **Фотокаталитическая деградация органических соединений с использованием диоксида титана и циклодекстринов**

*С.В. Рябов, С.И. Синельников, Е.А. Опанасенко*

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Обобщены основные принципы фотокатализа и рассмотрены параметры, которые влияют на фотокаталитические процессы с участием диоксида титана. В частности, проанализирована роль циклодекстрина и механизм действия диоксида титана в процессах фотодегradации органических соединений.*

**Ключевые слова:** фотокатализ, фотодегradация, диоксид титана, циклодекстрин, квантовый выход, полупроводник, органические загрязнители.

## **Photocatalytic degradation of organic substances involving of titanium dioxide and cyclodextrins**

*S.V. Riabov, S.I. Sinelnikov, O.A. Opanasenko*

Institute of Macromolecular Chemistry the NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

*This review summarizes the basic principles of photocatalysis and parameters which influence the photocatalytic processes, involving titanium dioxide. The role of cyclodextrins is clarified and the mechanism of action of titanium dioxide in the processes of photodegradation is considered as well.*

**Key words:** photocatalysis, photodegradation, titanium dioxide, cyclodextrins, quantum yield, semiconductor, organic pollutants.