

УДК 544.723.2:547.995:547.97

Дослідження фотодеструкції метилового оранжевого за наявності малеюїлхітозану та діоксиду титану

С.М. Кобилінський, Л.А. Гончаренко, С.В. Рябов

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

Вивчено процеси фотодеструкції метилового оранжевого (МО) за наявності діоксиду титану (TiO₂) й частково заміщеного малеюїлхітозану в діапазоні концентрацій барвника від 30 до 270 мг/л. Показано, що додавання карбоксильмісного хітозану до суспензії TiO₂ прискорює фотодеструкцію барвника у водних розчинах. Так, при УФ-опроміненні розчину барвника за концентрації 135 мг/л протягом 60 хв за наявності тільки TiO₂ деструкція МО становила 22,6 %, при цьому кількість сорбованого МО на малеюїлхітозані за той же час – 63,4 %, натомість при одночасній дії обох компонентів видалялося з розчину 96,8 % барвника. Дослідження кінетики сорбції МО показали, що на частково заміщеному хітозані сорбція відбувалася значно швидше, ніж на повністю заміщеному внаслідок різного механізму зв'язування. Вихід на насичення, залежно від початкової концентрації МО, спостерігали через 90–400 хв. На підставі спектроскопічних даних встановлено формування різномісних агрегатів МО на поверхні сорбента.

Ключові слова: метиловий оранжевий, фотодеструкція, діоксид титану, малеюїлхітозан.

Вступ.

Азобарвники, до яких належить метиловий оранжевий (МО), широко застосовують у промисловості – текстильній, поліграфічній, паперовій, фармацевтичній, харчовій галузях, при цьому близько 15 % барвників потрапляють у промислові стічні води [1, 2]. Здебільшого барвники – це токсичні сполуки [3, 4], небезпечні для навколишнього середовища. Для видалення забруднювачів зі стічних вод використовують біологічну деградацію, коагуляцію, хімічне окиснення, мембранну фільтрацію та адсорбцію [5–11]. Один із найпоширеніших способів очищення довкілля від викидів МО – фотохімічна деструкція [6]. Для фотодеструкції органічних молекул використовують різноманітні напівпровідники (Ag₂O, TiO₂, ZnO, Cu₂O, CuO) та їх композити з полімерами, зокрема з хітозаном [12–18]. Наявність полімерів у композитах дає змогу збільшити ефективність фотокаталізу за рахунок покращення сорбційної здатності, усунення рекомбінації електронів і дірок, крім того, можливе підвищення ефективності деструкції під дією видимого та сонячного світла [3, 16, 17]. Для посилення сорбційної здатності хітозану, відносно невисокої [19] щодо МО (10–30 мг/г), проводили його хімічну модифікацію органічними та неор-

ганічними сполуками, зокрема четвертинною амонійною сіллю [20], етилендіамінними групами [21], β-циклодекстрином [22], γ-Fe₂O₃ [23], Fe₃O₄ [24]. У поданій роботі досліджено процеси фотокаталітичної деструкції МО на діоксиді титану за наявності малеюїлхітозану.

Експериментальна частина.

Матеріали: хітозан (низькомолекулярний), TiO₂ (анатаз, 325 mesh), малеїновий ангідрид («Fluka»).

Синтез N-малеюїлхітозану описано в роботі [25]. Ступінь заміщення становив 0,5 і 1,0. Відповідні похідні позначено як МХ-0,5 і МХ-1. Зразок МХ-0,5-НСІ отримували шляхом протонування вихідного зразка 0,1 н розчином НСІ.

Фотокаталітичні властивості синтезованих сполук досліджували при опроміненні УФ-лампю (ЕВТ-0,1, 26 Вт, 365 нм) за такою методикою: в колбу ємністю 25 мл поміщали 8 мл суспензії TiO₂ за концентрації 4 г/л, наважку N-малеюїлхітозану (10–40 мг) і додавали розчин МО (1000 мг/л) для створення концентрації від 30 до 270 мг/л. Загальний об'єм суспензії доводили водою до 16 мл. Отриману суспензію опромінювали протягом 220 хв, відбираючи через певні проміжки часу проби для аналізу на вміст МО. Побудовано кінетичні криві в координатах C/C₀ від t, де C₀ та C – концентрації МО початкова та в

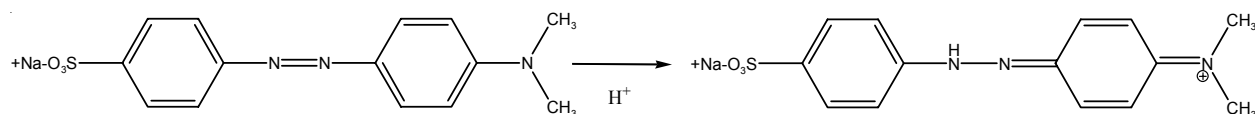


Рис. 1. Будова метилоранжу в нейтральному та кислому середовищах

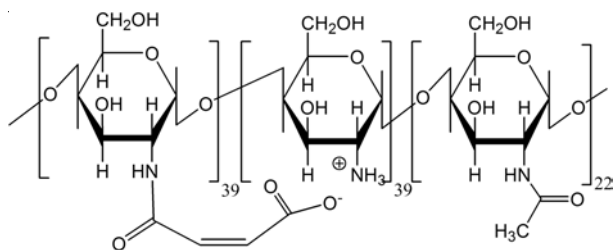


Рис. 2. Структурна формула *N*-малеойлхітозану зі ступенем заміщення 0,5

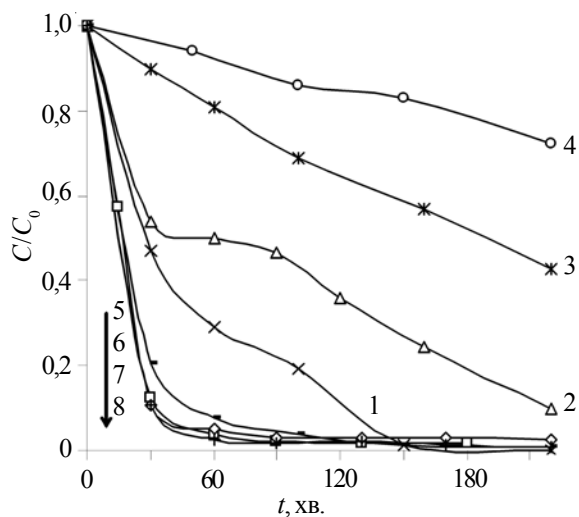


Рис. 3. Кінетичні криві деструкції МО на вихідному TiO_2 (1–4) і на TiO_2 з добавкою МХ-0,5 (5–8). Початкова концентрація МО 30 (1, 7); 60 (2, 6); 180 (3, 8) і 270 мг/л (4, 5)

момент часу t відповідно.

Результати дослідження та їх обговорення.

У статті викладено результати вивчення процесів фотокаталітичної деструкції барвника МО (рис. 1) на малеойлвісних похідних хітозану (рис. 2).

Кінетичні криві деструкції МО при використанні частково заміщеного хітозану (зразок МХ-0,5) наведено на рис. 3. Як видно з рисунка, введення добавки (тобто *N*-малеойлхітозану) покращує деструкцію МО за всіх досліджених концентрацій (криві 5–8): після 60 хв опромінення концентрація барвника в розчині становила від 0,5 до 3,0 мг/л і далі не змінювалася. Посилення фотокаталітичної здатності TiO_2 за наявності добавки, на нашу думку, можна пояснити легким переміщенням гідроксильних радикалів, утворюваних у процесі фотокаталізу, з поверхні TiO_2 на поверхню малеойлхітозану, де концентруються молекули сорбованого барвника.

Вплив добавки МХ-0,5 на фотодеструкцію МО можна простежити й на рис. 4. Водний розчин барвника (концентрація 135 мг/л) з TiO_2 опромінювали УФ-лампю протягом 220 хв, відбираючи через певні проміжки часу проби для аналізу на вміст МО. Після 60 хв опромінювання барвник деструктував на 22,6 %. При додаванні МХ-0,5 ефективність вилучення МО (сорбція + деструкція) протягом такого ж часу зростала до 96,8 %. При

цьому відсоток сорбованого МО на МХ-0,5 за 60 хв становив 63,4 %. Отже, якщо припустити, що сорбційна ємність при опроміненні не збільшувалась, то відбувалося посилення фотокаталітичної активності TiO_2 приблизно в 1,5 раза.

Досліджено вплив ступеня заміщення у малеойлхітозані на швидкість сорбції метилового оранжевого. На рис. 5 наведено кінетичні криві сорбції барвника на МХ зі ступенем заміщення 0,5 і 1,0, з яких видно, що швидкість сорбції вища у разі частково заміщеного хітозану. За однакової концентрації МО (141 мг/л) вихід на насичення спостерігали для МХ-0,5 за 90 хв, а для МХ-1 – за 400 хв (рис. 5, криві 6 і 3). Це також свідчить про неоднаковий механізм сорбції за різного ступеня заміщення хітозану малеойлними групами.

Утворення агрегатів метилового оранжевого до та після опромінення вивчали за допомогою електронних

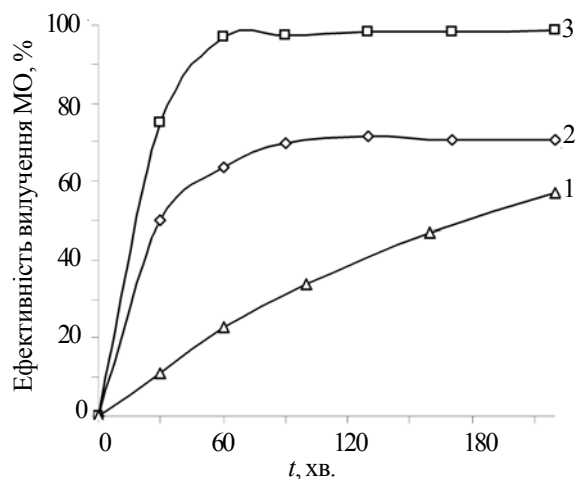


Рис. 4. Кінетика сорбції (2) та деструкції МО при опроміненні за наявності TiO_2 (1) і TiO_2 з добавкою МХ-0,5 (3)

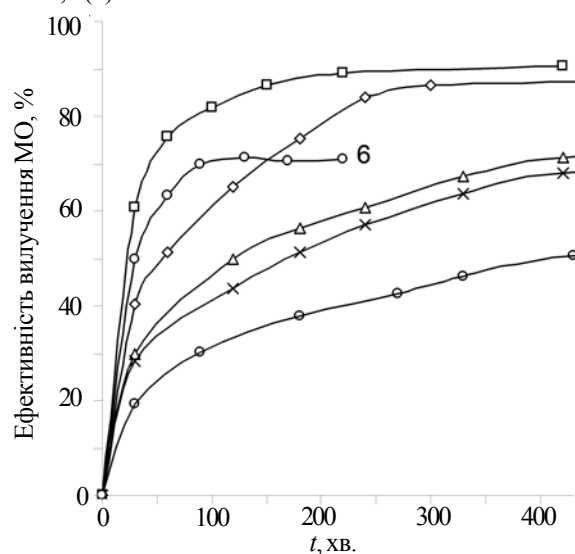


Рис. 5. Кінетика сорбції на МХ-1 (1–5) та МХ-0,5 (6) за початкової концентрації МО 30 (1); 94 (2); 141 (3, 6); 188 (4) і 283 мг/л (5)

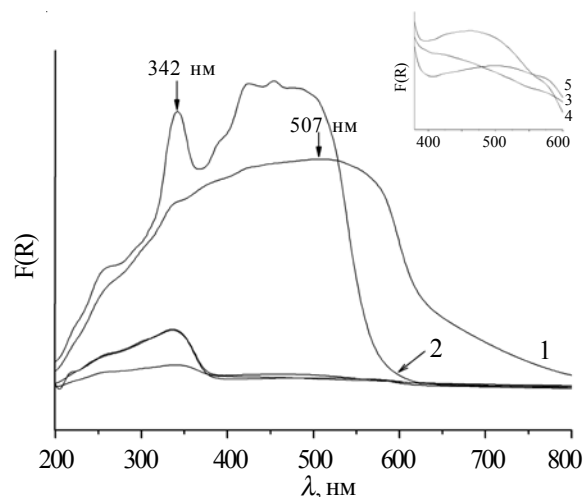


Рис. 6. Електронні спектри відбиття зразків після опромінення за початкової концентрації МО в розчині 135 (1); 270 (2); 540 (3); MX-0,5-МО 178 мг/г (4); МО (5) спектрів відбиття. Поява в спектрі несорбованого МО смуги з максимумом за 342 нм вказує на формування *H*-агрегатів (рис. 6, крива 2), які характеризуються

розташуванням молекул типу face-to-face або side-by-side [26]. За наявності добавки MX-0,5 на поверхні сорбенту утворюються *J*-агрегати з розташуванням молекул типу head-to-tail [26]. Про це свідчить зсув смуги в довгохвильову ділянку спектра до 507 нм (рис. 6, крива 1). З аналізу спектрів зразків після опромінення (рис. 6, криві 3–5) можна зробити висновок, що МО перебуває переважно у формі *H*-агрегатів (смуга 340 нм), і в невеликій кількості – в неагрегованому стані. Положення максимуму неагрегованих частинок на спектрах визначається початковою концентрацією МО. Так, залежно від концентрації МО, спостерігали смуги за 415, 464 та 500 нм (рис. 6, криві 3–5).

Висновки.

Отже, проведені дослідження свідчать про те, що додавання карбоксилвмісних похідних хітозану до суспензії діоксиду титану істотно підвищує ефективність фотодеструкції метилового оранжевого у водних розчинах. Швидкість процесів сорбції та деструкції барвника залежить від ступеня заміщення у малеолхітозані та від початкової концентрації барвника в розчині.

Література

- Garg V.K., Kumar R., Gupta R. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*. *Dyes Pigments*. 2004. Vol.62. P. 1–10.
- Forgacs E, Cserhati T, Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 2004. Vol.30. P. 953–971.
- Zhu H., Jiang R., Fu Y. Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{chitosan}$ nanocomposite films under simulated solar irradiation. *Desalination*. 2012. Vol.286. P. 41–48.
- Wu F-C, Tseng R-L. High adsorption capacity NaOH activated carbon for dye removal from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol.152. P. 1256–1267.
- Zhao M, Tang Z, Liu P. Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite. *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol.158. P. 43–51.
- Ge M., Guo C., Zhu X. Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO/TiO_2 Composites *Front. Environ. Sci. Engin. China*. 2009. 3, No3. P. 271–280.
- Zhang X., Song et al. Preparation and photocatalytic activity of cuprous oxides. *Solid State Sciences*. 2010. Vol.12. P. 1215–1219.
- Herrero M., Stuckey D.C. Bioaugmentation and its application in wastewater treatment: a review *Chemosphere*. 2015. Vol.140. P. 119–128.
- Dasgupta J., Sikder J., Chakraborty S., Curcio S., Drioli E. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: a state of the art review. *J. Environ. Manage* 2015. 147. P. 55–72.
- Kiran S., Ali S., Asgher M. Degradation and mineralization of azo dye reactive blue 222 by sequential photo-fenton's oxidation followed by aerobic biological treatment using white rot fungi. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2013. Vol.90. P. 208–215.
- Nataraj S.K., Hosamani K.M., Aminabhavi T.M. Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures. *Desalination*. 2009. Vol.249. P. 12–17.
- Lu P., Jing Y., Zhang Q., Ying H., Li L. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Chitosan Modified TiO_2 Conference on Environmental Pollution and Public Health. 2010. Wuhan, China 10-11 September 2010. P. 888–891.
- Fajriati I., Mudasir, Wahyuni E. Photocatalytic decolorization study of methyl orange by TiO_2 chitosan nanocomposites. *Indo. J. Chem.* 2014. 14, No3. P. 209–218.
- Liu Z., Bai H., Sun D.D. Facile fabrication of porous chitosan/ $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ microspheres with multifunction for water purifications. *New J. Chem.* 2011. Vol.35. P. 137–140.
- Zhao X., Li Q., Su H. Simultaneous removal of metal ions and methyl orange by combined selective adsorption and photocatalysis. *Environ. Prog. Sustain. Energy*. 2011. Vol.30. P. 567–575.
- Zhang A., Zhang N., Hong S., Zhang M. Nanocrystalline cuprous oxide in chitosan membrane: Preparation, characterization, and photocatalytic properties. *Kinetics and Catalysis* 2009. 50, No 5. P.748–751.
- Wang D., Zhang J., Luo Q., Li X., Duan Y., An J. Characterization and photocatalytic activity of poly(3-hexylthiophene)-modified TiO_2 for degradation of methyl

- orange under visible light. *J. Hazard. Mat.* 2009. Vol.169. P. 546–550.
18. *Nikazar M., Gholivand K., Mahanpoor K.* Using TiO_2 Supported on Clinoptilolite as a Catalyst for Photocatalytic Degradation of Azo Dye Disperse Yellow 23 in Water. *Kinetics and Catalysis* 2007. **48**, No 2. P. 214–220.
19. *Saha T.K., Bhoumik N.C. Karmaker S., Ahmed M.G., Ichikawa H., Fukumori Y.* Adsorption of methyl orange onto chitosan from aqueous solution. *J. Water Resour. Protect.* 2010. Vol. 2. P. 898–906.
20. *Li K., Li P., Cai J., Xiao S., Yang H., Li A.* Efficient adsorption of both methyl orange and chromium from their aqueous mixtures using a quaternary ammonium salt modified chitosan magnetic composite adsorbent. *Chemosphere.* 2016. Vol.154. P. 310–318.
21. *Chen Y.H., Hu S.Q.* Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Methyl Orange on Ethylenediamine-Modified Chitosan Magnetic Nano-Adsorbent. *Adv. Mater. Res.* 2012. Vol.581-582. P. 273–276.
22. *Zhao Peng, Xin M., Li M., Deng J.* Adsorption of methyl orange from aqueous solution using chitosan microspheres modified by β -cyclodextrin. *Desalination and Water Treatment.* 2016. **57**, No25. P. 11850–11858.
23. *Obeid L., Bee A., Talbot D., Jaafar S.B.* Chitosan/maghemite composite: A magsorbent for the adsorption of methyl orange. *J. Colloid Interf. Sci.* 2013. Vol.410. P. 52–58.
24. *Shen C., Shen Yu., Wen Y.* Fast and highly efficient removal of dyes under alkaline conditions using magnetic chitosan-Fe(III) hydrogel *Water Res.* 2011. **45**, No.16. P. 5200–5210.
25. *Kobylinskyi S.M. Riabov S.V., Kercha Yu.Yu.* Modyfikatsiia khitozanu polietyleniminom (Modification of chitosan by polyethyleneimine). *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2008. No5. P. 57–63. (In Ukrainian)
26. *Kasha M., Rawls H. R., El-Bayoumi A.M.* The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure Appl. Chem.* 1965. **11**, No.3-4. P.371–392.

Надійшла до редакції 7 липня 2016 р.

Исследование фотодеструкции метилового оранжевого в присутствии малеойлхитозана и диоксида титана

S.M. Kobylinskiy, L.A. Goncharenko, S.V. Riabov

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

Изучены процессы фотодеструкции метилового оранжевого (МО) в присутствии диоксида титана (TiO₂) и малеойлхитозана в диапазоне концентраций красителя от 30 до 270 мг/л. Показано, что добавление карбоксилсодержащего хитозана в суспензии TiO₂ ускоряет фотодеструкцию красителя в водных растворах. Так, при УФ-облучении раствора красителя с концентрацией 135 мг/л в течение 60 мин в присутствии только TiO₂ деструкция МО составляла 22,6 %, при этом количество сорбированного МО на малеойлхитозане за то же время – 63,4 %, тогда как при одновременном действии обоих компонентов из раствора удаляется 96,8 % красителя. Исследования кинетики сорбции показали, что на частично замещенном хитозане сорбция происходила значительно быстрее, чем на полностью замещенном, вследствие разного механизма сорбции. Выход на насыщение, в зависимости от исходной концентрации МО, наблюдали спустя 90 – 400 мин. На основании спектроскопических данных установлено формирование разнотипных агрегатов МО на поверхности сорбента.

Ключевые слова: метиловый оранжевый, фотодеструкция, диоксид титана, малеойлхитозан.

Photocatalytic degradation of methyl orange in the presence of maleoylchitosan and titanium dioxide

S.M. Kobilinskiy, L.A. Goncharenko, S.V. Riabov

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02160, Ukraine

The photocatalytic destruction of methyl orange (MO) in the presence of titanium dioxide and maleoylchitosan in the concentrations range of dye from 30 to 270 mg/l was studied. It was shown that the addition of carboxyl-containing chitosan to TiO₂ suspension accelerates the photodestruction of dye in aqueous solutions. For instance, after UV exposure of the dye solution with a concentration of 135 mg/l for 60 minutes in the presence of titanium dioxide only, the MO destruction is equal to 22.6%, the amount of MO adsorbed on maleoylchitosan at the same time - 63.4%, while the action of both components simultaneously led to remove 96.8% of dye. Moreover, it was shown the forming different types of MO aggregates (H and J) on the sorbent. Research of the sorption kinetics of methyl orange showed that the sorption on the partially substituted chitosan took place much faster than fully substituted due to different binding mechanism. Time of the adsorption saturation depends on the initial concentration of MO and was ranged from 90 to 400 min.

Key words: methyl orange, photodegradation, dioxide titanium, maleoylchitosan.