



<https://doi.org/10.15407/polymerj.43.02.103>
УДК 544.526:544.526.2:661.715.4

Ю. В. БАРДАДИМ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0002-9809-0897
e-mail: yuliia.bardadym@gmail.com

С. М. КОБИЛІНСЬКИЙ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0002-4915-2502
e-mail: sergiy.kobylinskiy@gmail.com

Л. В. КОБРИНА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0001-6801-0801
e-mail: kobrina.larisa@gmail.com

С.В. РЯБОВ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0003-2996-3794
e-mail: sergii.riabov@gmail.com

УФ-СПЕКТРОСКОПІЧНЕ І КІНЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ФОТОДЕГРАДАЦІЇ МЕТИЛОРАНЖУ ЗА НАЯВНОСТІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ ТА β -ЦИКЛОДЕКСТРИНУ ЧИ ЙОГО ПОХІДНИХ

Вивчено вплив β -циклодекстрину (β -ЦД) і його похідних на фотокаталітичну деградацію метилоранжу у водних розчинах за наявності діоксиду титану. Показано, що кінетика фотодеградації метилоранжу точніше описується рівнянням псевдо-першого порядку за всіх досліджених значень рН. Використання вихідного β -ЦД, його похідних і підвищення кислотності середовища прискорює процеси фотодеструкції метилоранжу в дистильованій воді та в природних водах. Виявлено, що за рН 2,5 метилоранж знебарвлювався протягом 20–25 хв. у розчинах усіх досліджених похідних ЦД. Деструкція метилоранжу найефективніше відбувалася при використанні сульфобутилового етеру β -ЦД (СБ- β -ЦД). Залучення до процесу опромінення бактерицидної лампи ($\lambda = 254$ нм) дало змогу підвищити швидкість деструкції. Встановлено, що використання циклодекстринів можливе без істотної втрати ефективності впродовж 8 циклів.

Ключові слова: діоксид титану, циклодекстрин, фотодеградація, метилоранж.

Вступ

На сучасному рівні виробництва і споживання пластиків, добрив, фармацевтичних і косметичних препаратів, паперу, текстилю та інших матеріалів забруднення води стає дедалі актуальнішою проблемою [1]. Один із небезпечних

класів забруднювачів в промислових стоках – це барвники [2, 3]. Їхній негативний вплив на здоров'я людини викликає алергію, дерматит, подразнення шкіри [4], канцерогенну дію [5], мутагенні порушення [6]. Близько 15 % загального обсягу виробництва барвників втрачається та потрапляє в промислові стоки [7, 8].

Цитування: Бардадим Ю.В., Кобилінський С.М., Кобріна Л.В., Рябов С.В. УФ-спектроскопічне і кінетичне дослідження фотодеградації метилоранжу за наявності діоксиду титану та β -циклодекстрину чи його похідних. *Полімерний журнал*. 2021. **43**, № 2. С. 103–112. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.02.103>

Наразі відомі різні способи й технології очищення води від органічних відходів. Їх можна умовно класифікувати як фізичні, біологічні, хімічні, фізико-хімічні та комбіновані методи [9–11]. Фізико-хімічні методи, такі як коагуляція, флокуляція, мембранне розділення й адсорбція на активованому вугіллі, ефективні, проте не усувають проблему вторинного забруднення [12]. Фотокаталітичне окиснення за участю напівпровідників під дією ультрафіолетового (УФ) опромінення або сонячного світла доволі перспективний, безпечний і ефективний метод видалення органічних забруднювачів (зокрема різноманітних барвників і мікробних патогенів) із водного середовища [12–16].

Останнім часом широко досліджується фотокаталітичний напівпровідниковий матеріал – діоксид титану (TiO_2) завдяки своїй нетоксичності, хімічній стабільності і сильній окиснювальній здатності в ультрафіолетовому світлі [1, 2]. Однак висока швидкість рекомбінації електронів і дірок знижує його ефективність [15].

Циклодекстрини (ЦД) – природні циклічні олігосахариди, що складаються з *D*-глюкопіранозних фрагментів, з'єднаних α -(1, 4)-глікозидними зв'язками. Молекула ЦД має форму тора, що нагадує зрізаний конус, стабілізована водневими зв'язками між ОН-групами і глікозидними угрупованнями. Всі гідроксильні групи в ЦД містяться на зовнішній гідрофільній поверхні молекули, натомість внутрішня порожнина ЦД гідрофобна, за рахунок чого ЦД утворюють комплекси включення з іншими молекулами органічної та неорганічної природи. У таких системах ЦД є молекулою-«господарем», а включена речовина – «гостем» [17]. При поєднанні з TiO_2 ці сполуки стають донорами електронів, що обмежує рекомбінацію заряджених дірок і сприяє підвищенню ефективності фотокаталітичної деградації [18, 19].

Мета цієї роботи – дослідження впливу β -циклодекстрину та його похідних на фотокаталітичну деградацію метилоранжу, як модельного барвника, за участю діоксиду титану.

Експериментальна частина

У роботі використовували такі реагенти: β -циклодекстрин (β -ЦД) (Cavamax W7);

2-гідроксипропіл- β -циклодекстрин (ГП- β -ЦД) (C3 = 4,5) (Cavasol W7); натрієву сіль сульфобутилового етеру β -циклодекстрину (C3 = 6,4) (СБ- β -ЦД) фірми Cyclolab (Угорщина); карбоксиметил- β -циклодекстрин (КМ- β -ЦД) (C3 = 2,7), синтезований реакцією β -ЦД з хлороцтовою кислотою [20]; зексил- β -циклодекстрин (C3 = 7) [21]; діоксид титану (TiO_2) фірми Aldrich, модифікації анатаз, чистота $\geq 99\%$.

Фотодеструкцію метилоранжу (МО) досліджували в скляній або кварцовій пробірці на 50 мл, куди поміщали водні розчини (0,08 – 0,50) г/л ЦД, (30 – 115) мг/л МО і суспензію 1 г/л TiO_2 , загальний об'єм становив 40 мл. Для модельних дослідів використовували дистильовану воду. Кислотність середовища регулювали додаванням відповідної кількості 1н НСІ. Встановлено, що під час опромінення ЦД рН розчину зменшується до 3,6 – 4,0. З огляду на це фотодеструкцію МО за участю вихідного TiO_2 здійснювали за рН 6,3; 5,0; 4,0 і 3,6. Також вивчали перебіг фотодеградації в сильнокислому середовищі (рН 2,5). Для вивчення процесів фотодеструкції МО в довірливості використовували природну воду – річкову (р. Дніпро, Київ; рН 6,52; електропровідність 427 мкСм/см; твердість 4,30 (мг-екв)/л) й бюветну (глибина 275 м, Юрського водоносного горизонту, Київ; рН 7,07; електропровідність 586 мкСм/см; твердість 7,46 (мг-екв)/л), підкислену відповідним чином. Мольне співвідношення (МС) компонентів МО:ЦД змінювали в широкому інтервалі від 1,00:0,45 до 1:6.

Отриману суспензію піддавали УФ-опроміненню при постійному перемішуванні за допомогою магнітної мішалки. Джерелом опромінення слугувала система з трьох УФ-ламп потужністю 8 Вт і довжиною хвилі 365 нм (UV-A) кожна або з двох таких ламп та однієї бактерицидної лампи з довжиною хвилі 254 нм (UV-C), розміщених вертикально з трьох боків від пробірки. Для вивчення кінетики фотодеградації через певні проміжки часу, залежно від швидкості фотодеградації, відбирали проби, центрифугували і вимірювали концентрацію МО спектрофотометричним методом за 464 або 504 нм. Тривалість УФ-опромінення становила від 10 до 220 хв.

УФ-спектри записували на UV-Vis спектрофотометрі UV-2401 PC фірми Shimadzu (Японія)

у діапазоні частот 190–700 нм. ІЧ-спектри записували за допомогою приладу з Фур'є-перетворенням Tensor-37, Bruker (Німеччина) у діапазоні частот 400–4000 см^{-1} . Електропровідність і рН розчинів визначали за допомогою рН/кондуктометра Mettler Toledo MPC 222.

Результати дослідження та їх обговорення

Для дослідження механізму фотодеградації МО використано дві кінетичні моделі: псевдо-нульового (1) та псевдо-першого порядку (2), які описуються такими рівняннями:

$$C_t/C_0 = -k_0 t, \quad (1)$$

$$\ln(C_0/C_t) = k_1 t, \quad (2)$$

де: C_0 і C_t – початкова концентрація та концентрація МО в часі t , мг/л; k_0 – константа швидкості псевдо-нульового порядку, мг/(л·хв); k_1 – константа швидкості псевдо-першого порядку, хв^{-1} . У моделі псевдо-нульового порядку [22] швидкість фотодеградації контролюється лише часом опромінення, тоді як у моделі псевдо-першого порядку лімітуючою стадією є хемосорбція.

При дії УФ-опромінення за довжини хвилі 365 нм за наявності TiO_2 змінюється хімічна будова ЦД і його похідних: ОН-групи на зовнішній поверхні молекули окиснюються й утворюються карбоксильні групи, при цьому рН середовища зменшується до 3,6–4,0. Окиснення підтверджується даними ІЧ-спектрів (рис. 1) за появою смуги валентних коливань

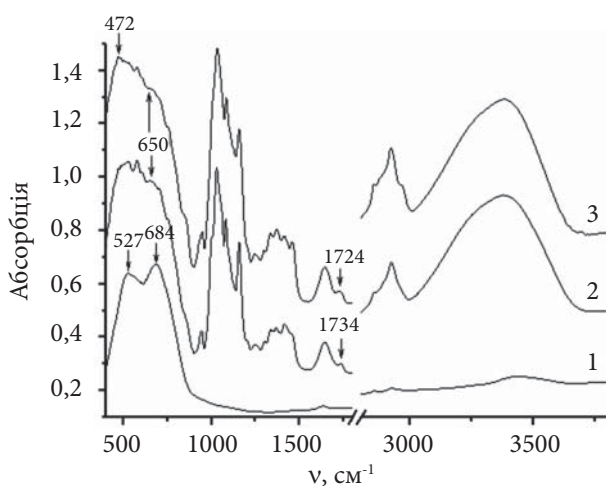


Рис. 1. ІЧ-спектри TiO_2 (1); TiO_2 - β -ЦД (2) та TiO_2 - γ - β -ЦД (3) після 30 хв. УФ-опромінення

$\text{C}=\text{O}$ -груп за 1734 см^{-1} для β -ЦД і 1724 см^{-1} для γ - β -ЦД. Також в ІЧ-спектрі спостерігали зсув валентних коливань $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ в бік нижчих частот від 684 до 650 см^{-1} , що може вказувати на ймовірну взаємодію гідроксильних груп TiO_2 з утвореними карбоксильними групами ЦД.

На рис. 2 наведено криві фотодеградації МО в дистильованій воді за участю TiO_2 з додаванням β -ЦД і його похідних. Оскільки при окисненні ЦД рН середовища знижувалося, для коректного порівняння вихідного TiO_2 з системами TiO_2 -ЦД вивчали деструкцію МО за участю TiO_2 за вихідного значення рН $\approx 6,0$ і 3,6.

Аналіз кінетичних моделей для вихідного TiO_2 показав, що кінетика фотодеградації МО точніше описується рівнянням псевдо-першого порядку за всіх досліджених значень рН. Відповідна константа швидкості (k_1) зростала більш як утричі при зменшенні рН середовища до 2,5, що пов'язано напевно з протонуванням азогрупи та полегшенням розриву $\text{N}=\text{N}$ -зв'язку в молекулі МО, аніж з поліпшенням адсорбції на фотокатализаторі (таблиця).

За наявності циклодекстринів β -ЦД і γ - β -ЦД прискорення фотодеградації спостерігали лише після 30 хв. опромінення (рис. 2, криві 4 та 5), у процесі якого відбувалось окиснення гідроксильних груп ЦД. Значне сповільнення фотодеструкції на зразку TiO_2 - β -ЦД вихідний (рис. 2, крива 3) протягом перших 45 хв

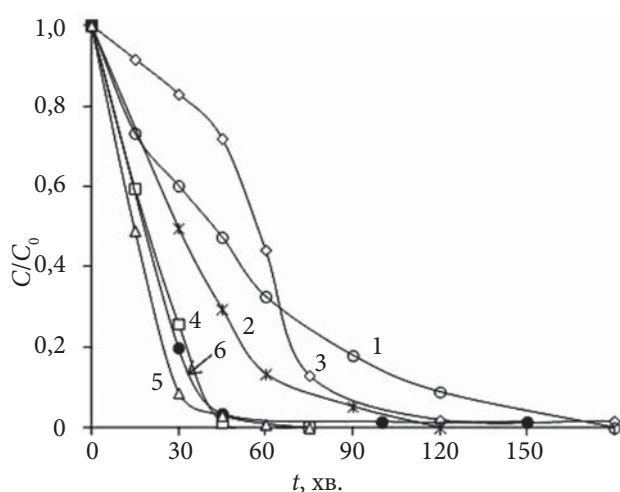


Рис. 2. Фотодеградація МО за участю TiO_2 за рН 6,3 (1) і 3,6 (2), TiO_2 - β -ЦД вихідний (3), після 30 хв. УФ-окиснення (4), TiO_2 - γ - β -ЦД після 30 хв. УФ-окиснення (5), TiO_2 - γ - β -ЦД вихідний (6). Мольне співвідношення $\text{МО}:\text{ЦД}=1:3$

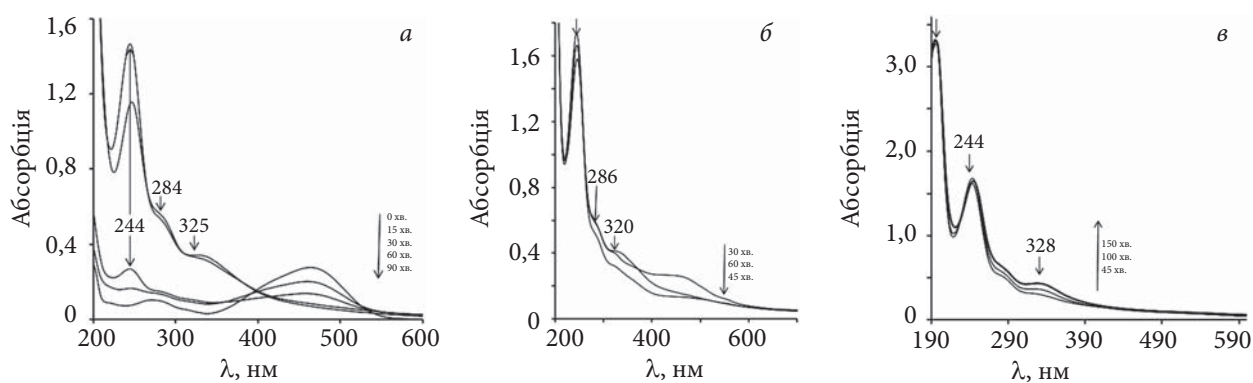


Рис. 3. УФ-спектри розчинів після опромінення систем: TiO_2 - β -ЦД-МО (а); TiO_2 -ГП- β -ЦД-МО (б) і TiO_2 -КМ- β -ЦД-МО (в). Мольне співвідношення МО:ЦД=1:3

пояснюється утворенням комплексів включення ЦД-МО, що перешкоджало деструкції МО. Для порівняння досліджено також вплив синтезованого авторами КМ- β -ЦД (рис. 2, крива б). Як видно з рисунка, попередньо опромінені β -ЦД і ГП- β -ЦД, ефективні не менше, ніж синтезований карбоксиметильований ЦД, що можна пояснити подібністю структури окисненого β -ЦД і карбоксиметильованого похідного.

На відміну від опромінення вихідного TiO_2 , для систем TiO_2 - β -ЦД кінетика фотодеградації точніше описується моделлю псевдо-нульового порядку. Тобто при використанні ЦД і його похідних адсорбція МО на поверхні фотокаталізатора відбувається досить швидко і не є лімітуючою стадією процесу фотодеградації. Внесок адсорбційної складової зростає за низьких концентрацій МО через зменшення швидкості адсорбції. Для встановлення ймовірних продуктів фотодеструкції МО за участю TiO_2 й β -ЦД та його похідних проаналізовано УФ-спектри розчинів МО, відібраних через певні проміжки часу від 0 до 150 хв. Проби системи TiO_2 - β -ЦД, відібрані через 0, 15, 30 і 45 хв опромінення, розводили дистильованою водою за співвідношення компонентів 1:3; ті самі проби, опромінені протягом 60 хв і довше, вимірювали без розведення. Проби за участю похідних β -ЦД вимірювали без розведення.

Як видно з рис. 3а, б, після 30–45 хв опромінення за наявності β -ЦД і ГП- β -ЦД на спектрах зникає максимум за 464 нм, який відносять до n - π^* -переходу азо-групи вихідного МО, натомість з'являється смуга за 244 нм (продукти деструкції МО). Наявність цієї

досить інтенсивної смуги свідчить про те, що фотодеструкція відбувається переважно за першою стадією розкладання, тобто за рахунок розриву азо-групи $-\text{N}=\text{N}-$ з утворенням n -амінобензолсульфоокислоти та N,N -диметил- n -фенілендіаміну [23, 24]. Проте смуга за 244 нм з плечем за 280–290 нм може також свідчити про утворення n -бензофенону та гідрокінону [25], а поява смуги за 320–328 нм – про утворення нітропохідних, зокрема n -нітрофенолу.

Подальша деструкція до простіших речовин за таких умов малоімовірна. Спектри системи TiO_2 -КМ- β -ЦД наведено на рис. 3в. У цьому випадку інтенсивність смуги за 244 нм не зменшується навіть після 150 хв. опромінення, тоді як для β -ЦД спостерігали незначне її зменшення протягом експерименту.

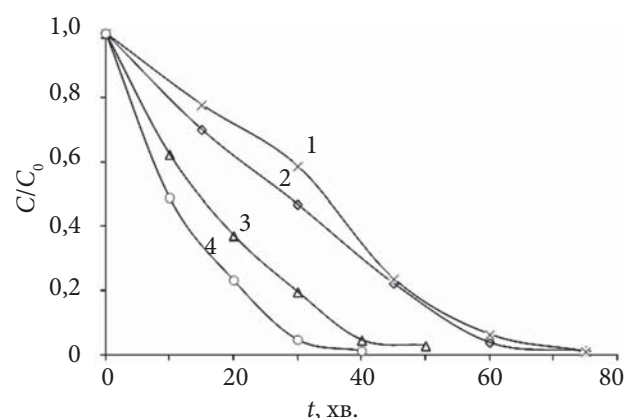


Рис. 4. Фотодеградація МО в системах: TiO_2 -СБ- β -ЦД (1, 4), TiO_2 -зексил- β -ЦД (2, 3); 1, 2 – вихідні; 3, 4 – окиснені протягом 30 хв. Мольне співвідношення МО:ЦД=1:3

Для інших похідних ЦД спостерігали загалом аналогічну поведінку, як і для β -ЦД чи КМ- β -ЦД (рис. 4).

Попри те, що СБ- β -ЦД також містить кислотні групи, для вихідного зразка спостерігали певну подібність до ЦД, тоді як окиснений зразок показав найвищу швидкість фотодеградації МО з-поміж усіх досліджених систем.

Водонерозчинний гідрофобний зексил- β -ЦД також спроможний поліпшувати фотодеструкцію, щоправда через його нерозчинність різниця між окисненим і вихідним зразками була не істотна.

З огляду на те, що кінцевою метою проведеного дослідження є пошук шляхів вирішення проблеми очищення довкілля, до експерименту

Таблиця. Параметри кінетики фотодеградації метилоранжу

Система	Середовище рН, лампа	Кінетична модель			
		Псевдо-нульового порядку		Псевдо-першого порядку	
		Рівняння	k_0 , мг/(л·хв)	Рівняння	k_1 , хв ⁻¹
TiO ₂	Дист. вода рН 6,3, 365 нм	$y = -0,0073x + 0,8606$ $R^2 = 0,9259$	0,0073	$y = 0,02x - 0,0529$ $R^2 = 0,9942$	0,0200
TiO ₂	Дист. вода рН 3,6, 365 нм	$y = -0,0107x + 0,8763$ $R^2 = 0,8981$	0,0107	$y = 0,0338x - 0,1462$ $R^2 = 0,9823$	0,0338
TiO ₂	Бюветна вода рН 4,0, 365 нм	$y = -0,0077x + 0,769$ $R^2 = 0,803$	0,0077	$y = 0,0345x - 0,153$ $R^2 = 0,9877$	0,0345
TiO ₂	Бюветна вода рН 2,5, 365 нм	$y = -0,0153x + 0,7898$ $R^2 = 0,8137$	0,0153	$y = 0,0662x - 0,063$ $R^2 = 0,9985$	0,0662
TiO ₂	Бюветна вода рН 2,5, 365 нм + 254 нм	$y = -0,0313x + 0,7959$ $R^2 = 0,7764$	0,0313	$y = 0,145x - 0,0058$ $R^2 = 0,9994$	0,1450
TiO ₂ - β -ЦД (200 мг/л)	Дист. вода, 365 нм	$y = -0,0223x + 1,0351$ $R^2 = 0,9887$	0,0223	$y = 0,0756x - 0,4884$ $R^2 = 0,8393$	0,0756
TiO ₂ - β -ЦД (320 мг/л)	Дист. вода, 365 нм	$y = -0,0227x + 0,9508$ $R^2 = 0,9619$	0,0227	$y = 0,0958x - 0,4741$ $R^2 = 0,9149$	0,0958
TiO ₂ - β -ЦД (400 мг/л)	Дист. вода, 365 нм	$y = -0,022x + 0,97$ $R^2 = 0,9942$	0,022	$y = 0,0868x - 0,4924$ $R^2 = 0,8457$	0,0868
TiO ₂ - β -ЦД (320 мг/л)	Бюветна вода рН 3,6, 365 нм	$y = -0,0321x + 0,9378$ $R^2 = 0,9523$	0,0321	$y = 0,1101x - 0,1825$ $R^2 = 0,9646$	0,1101
	Річкова вода рН 5,0, 365 нм	$y = -0,0143x + 0,8128$ $R^2 = 0,8659$	0,0143	$y = 0,0411x + 0,0543$ $R^2 = 0,9944$	0,0411
	Річкова вода рН 3,6, 365 нм	$y = -0,0327x + 0,9228$ $R^2 = 0,953$	0,0327	$y = 0,1193x - 0,2936$ $R^2 = 0,9472$	0,1193
	Річкова вода рН 2,5, 365 нм	$y = -0,0491x + 0,9307$ $R^2 = 0,9435$	0,0491	$y = 0,1991x - 0,2639$ $R^2 = 0,9499$	0,1991
TiO ₂ - β -ЦД (88 мг/л)	Бюветна вода рН 2,5 1 цикл 365 нм + 254 нм	$y = -0,0736x + 0,8735$ $R^2 = 0,8592$	0,8592	$y = 0,3203x - 0,1108$ $R^2 = 0,9878$	0,3203
	Бюветна вода рН 2,5, 4 цикл 365 нм + 254 нм	$y = -0,0647x + 0,9616$ $R^2 = 0,9889$	0,0647	$y = 0,2275x - 0,3734$ $R^2 = 0,8869$	0,2275
	Бюветна вода рН 2,5, 8 цикл 365 нм + 254 нм	$y = -0,0615x + 1,0124$ $R^2 = 0,9975$	0,0615	$y = 0,1857x - 0,3718$ $R^2 = 0,9454$	0,1857

Таблиця 1. Параметри кінетики фотодеградації метилоранжу (продовження)

TiO ₂ -ГП-β-ЦД (200 мг/л)	Дист. вода, 365 нм	$y = -0,0225x + 0,9975$ $R^2 = 0,9943$	0,0225	$y = 0,1003x - 0,6589$ $R^2 = 0,8191$	0,1003
TiO ₂ -ГП-β-ЦД (390 мг/л)	Дист. вода, 365 нм	$y = -0,0304x + 0,9822$ $R^2 = 0,9954$	0,0304	$y = 0,0815x - 0,1694$ $R^2 = 0,9455$	0,0815
TiO ₂ -СБ-β-ЦД (250 мг/л)	Річкова вода рН 3,6, 365 нм	$y = -0,0369x + 0,8551$ $R^2 = 0,9121$	0,0369	$y = 0,1181x - 0,106$ $R^2 = 0,9925$	0,1181
TiO ₂ -СБ-β-ЦД (250 мг/л)	Бюветна вода рН 2,5 365 нм	$y = -0,0608x + 0,8753$ $R^2 = 0,8875$	0,0608	$y = 0,1717x + 0,0089$ $R^2 = 0,995$	0,1717
TiO ₂ -зексил-β-ЦД (400 мг/л)	Бюветна вода рН 2,5 365 нм	$y = -0,0469x + 0,9458$ $R^2 = 0,9854$	0,0469	$y = 0,1438x - 0,2863$ $R^2 = 0,899$	0,1438

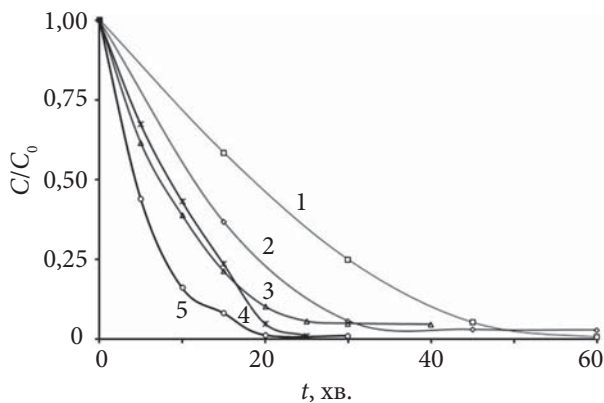


Рис. 5. Фотодеградація МО в системах: TiO₂-ГП-β-ЦД, бюветна вода, рН 4,0 (1); TiO₂-ГП-β-ЦД, річкова вода, рН 3,6 (2); TiO₂-СБ-β-ЦД, річкова вода, рН 3,6 (3); TiO₂-зексил-β-ЦД, бюветна вода, рН 2,5 (4); TiO₂-СБ-β-ЦД, бюветна вода, рН 2,5 (5). Мольне співвідношення МО:ЦД=1:3

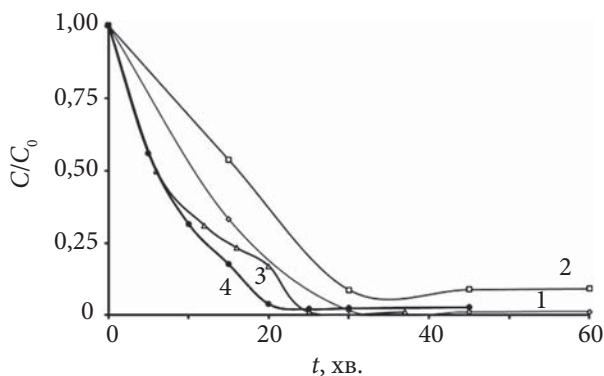


Рис. 6. Фотодеградація МО в системах: TiO₂-β-ЦД: бюветна вода, рН 3,6, МО:ЦД = 1:3, 1 цикл (1); бюветна вода, рН 3,6, МО:ЦД = 1:3, 8 циклів по 30 хв. (2); бюветна вода, рН 2,5, МО:ЦД = 1:6, 10 циклів по 18 хв. (3); річкова вода, рН 2,5, МО:ЦД = 1:6, 8 циклів по 15 хв. (4)

було долучено проби природної води різного походження. Для визначення впливу різноманітних неорганічних іонів (наприклад Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻, Ca²⁺, Na⁺ та ін.), наявних у природних і стічних водах, на перебіг фотодеградації МО досліджено фотокаталіз у бюветній та річковій воді, яку підкиснювали до потрібного значення рН (5,0; 3,6 і 2,5) і розчином НСІ.

У вихідній природній воді (рН 6,5–7,5) МО розкладається повільно. Як і в модельних експериментах з дистильованою водою, при використанні природної води фотодеструкція

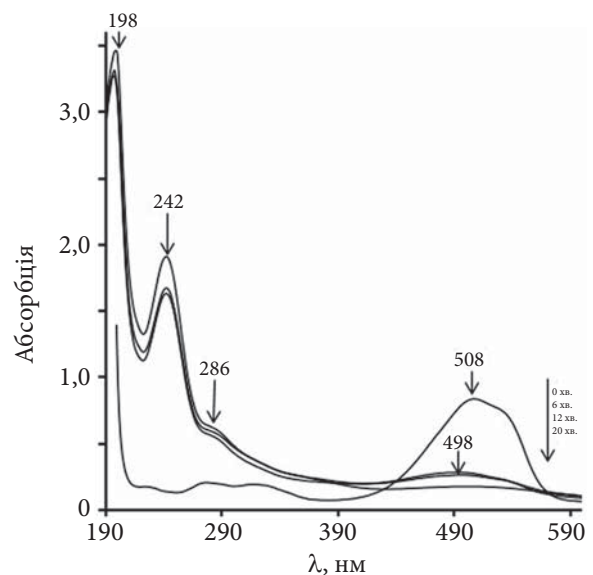


Рис. 7. УФ-спектри опроміненої системи TiO₂-β-ЦД-МО в річковій воді за рН 2,5; 8 цикл. Мольне співвідношення МО:ЦД = 1:6. Розведення розчинів у 7 разів

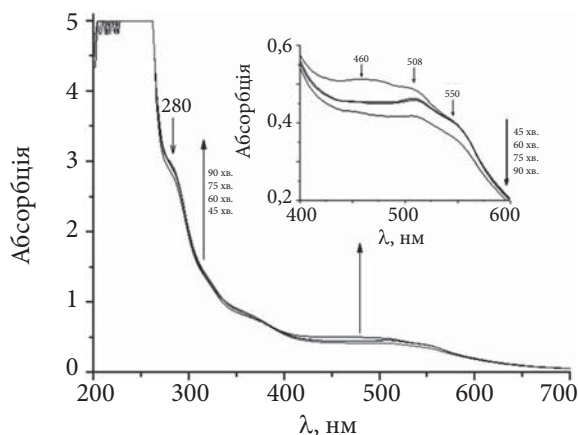


Рис. 8. УФ-спектри опроміненій системи TiO_2 -ГП- β -ЦД-МО в бюветній воді за рН 3,6; 8-й цикл. Мольне співвідношення МО:ЦД = 1:3

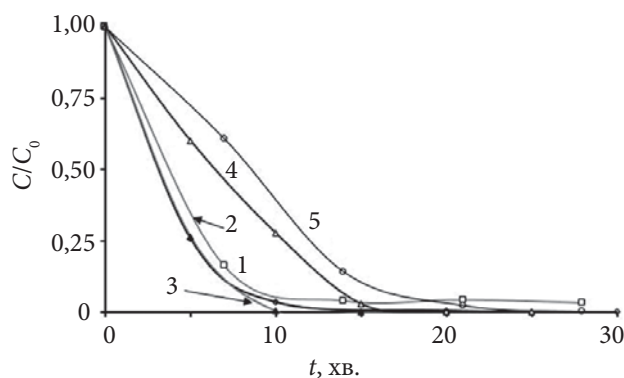


Рис. 9. Фотодеградація МО в системі TiO_2 - β -ЦД у річкової воді, рН 2,5. Мольне співвідношення МО:ЦД=1:1. Номери кривих відповідають номерам циклу

прискорювалася з підвищенням кислотності середовища (рис. 5). Негативного впливу хімічних сполук, наявних у використаних водах, на процес фотодеструкції МО не виявлено. Загалом основним чинником, який впливав на деструкцію МО, була кислотність середовища. За рН 2,5 метилоранж майже цілком знебарвлювався протягом 20–25 хв у розчинах усіх досліджених похідних ЦД. Як і в дистильованій воді, тут також деструкція МО найефективніше відбувалася при використанні СБ- β -ЦД (рис. 5, крива 5). Вивчення кінетичних моделей показало, що для природних середовищ обидві моделі дають незадовільні значення коефіцієнта кореляції (R^2), що унеможливає коректне визначення констант швидкості процесів.

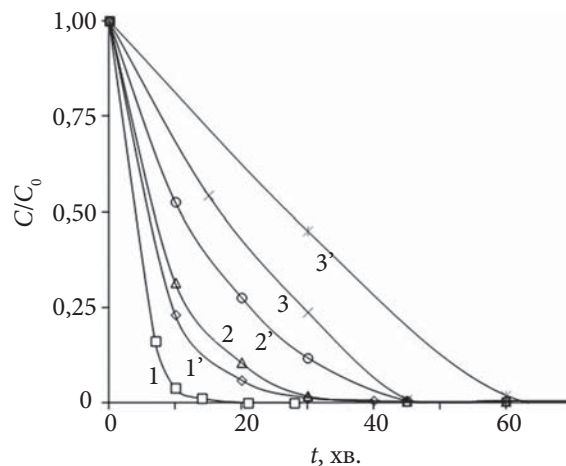


Рис. 10. Фотодеградація МО в системі TiO_2 ($1'$ – $3'$) та TiO_2 - β -ЦД (1 – 3) в бюветній воді за рН 2,5. Мольне співвідношення МО:ЦД = 1:3 (1); 1,0:1,2 (2); 1,00:0,45 (3). Концентрація МО: 30 (1 , $1'$); 80 (2 , $2'$); 115 мг/л (3 , $3'$)

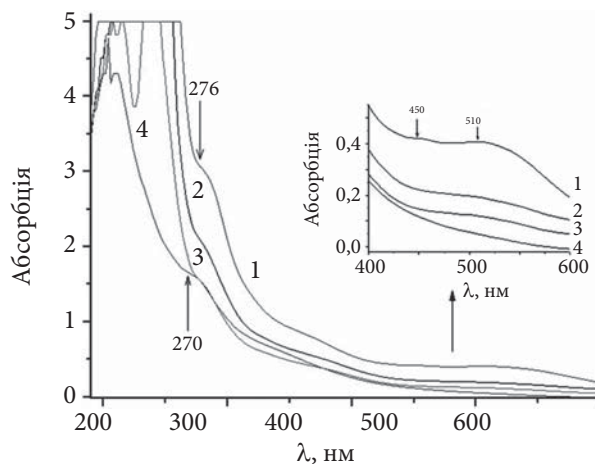


Рис. 11. УФ-спектри опроміненій системи TiO_2 - β -ЦД-МО в бюветній воді після 8 та 10 циклів при опроміненні трьома лампами за $\lambda = 365$ нм (1 – 3), двома лампами за $\lambda = 365$ нм і 1 лампою за $\lambda = 254$ нм (4): 8 цикл, рН 3,6, МО:ЦД = 1:3 протягом 75 хв. (1); 10 цикл, рН 2,5, МО:ЦД = 1:6 протягом 25 хв. (2); 8 цикл, рН 2,5, МО:ЦД = 1:6 протягом 30 хв. (3); 8 цикл рН 2,5, МО:ЦД = 1:1 протягом 35 хв. (4)

В УФ-спектрах розчинів на основі природної води після опромінення спостерігали таку ж картину – появу смуги 240–242 нм, хоча й менш інтенсивну, ніж у модельних дослідах за участю дистильованої води. Також меншою була інтенсивність смуги в діапазоні довжин хвиль 300 – 330 нм.

Вивчено перебіг фотодеградації МО в природних середовищах при циклічному (10 циклів) опроміненні (рис. 6). Дослідження проводили

в такий спосіб: кожну наступну порцію МО додавали в систему після повного знебарвлення суспензії, тривалість опромінення при цьому становила від 15 до 30 хв. залежно від рН середовища й мольного співвідношення МО:ЦД. За достатньо великого мольного співвідношення МО:ЦД = 1:6 ефективність фотодеструкції зберігалася до 8–10 циклів.

Під час циклічних випробувань тривалість знебарвлення МО була майже однакою протягом усіх циклів (рис. 7).

Але зі збільшенням кількості циклів у системі накопичувалися продукти деструкції, зокрема N,N-диметил-*n*-фенілендіамін, які в процесі подальшого опромінення не розкладалися. Якісним підтвердженням цього є поява червоно-фіолетового забарвлення, яке посилювалось під дією видимого (сонячного) світла. В УФ-спектрі розчинів деяких похідних β-ЦД (напр., ГП-β-ЦД) з'являються смуги за 510 і 550 нм (рис. 8), які відповідають утворенню радикала хінондіміну, що утворюється при взаємодії фенілендіаміну (сполука 6) з гідроксильним радикалом [26].

Для посилення ефективності процесу деструкції та заради зменшення витрат ЦД запропоновано додатково використовувати бактерицидну лампу з довжиною хвилі 254 нм, результати наведено на рис. 9, 10.

На рис. 9 подано кінетичні криві фотодеградації при опроміненні системи TiO₂-β-ЦД-МО впродовж 1, 2, 3, 4 і 8 циклів. Як видно з цих даних, під дією бактерицидної лампи розчини МО знебарвлювалися набагато швидше, ніж при використанні лише УФ-ламп з λ = 365 нм. Після кількох циклів опромінення спостерігали незначне уповільнення процесу розкладання (криві 4, 8), що може бути зумовлено впливом утворюваних продуктів деструкції, зокрема *n*-бензофенону та N,N-диметил-*n*-фенілендіаміну, проте на розкладання вихідної молекули це не впливало. Також варто зауважити, що за таких умов побічні продукти розкладалися значно ефективніше.

На рис. 10 наведено кінетичні криві деструкції МО за участю TiO₂ і TiO₂-β-ЦД. З порівняння кривих видно, що ЦД прискорює деградацію барвника за мольного співвідношення МО:ЦД від 1,00:0,45 до 1:6. Загалом можна констатувати, що тривалість розкладання МО за першою стадією пропорційна його концентрації.

Було досліджено також ефективність фотодеградації барвника за різного мольного співвідношення МО:ЦД, що створювали збільшенням концентрації МО. Помітну смугу в діапазоні 230–250 нм зафіксовано лише за найбільшої з досліджених концентрацій МО (120 мг/л) за 232 нм і 35 хв опромінення; ця смуга може бути віднесена до π-π*-переходу бензолсульфоокислоти.

Переваги бактерицидної лампи наочно показано на рис. 11, де наведено УФ-спектри з використанням різних способів опромінення після 8 та 10 циклів. Смуга за 510 нм, як уже зазначалося вище, вказує на утворення радикалу хінондіміну; слід відрізнити її від близької смуги за 504 нм, яка фіксується на спектрах вихідного МО в кислому середовищі, оскільки при опроміненні ця смуга зазнає гіпсохромно зсуву.

Висновки

Отже, проведене дослідження показало, що використання як вихідного β-циклодекстрину, так і його похідних, зокрема й водонерозчинного зексил-циклодекстрину, прискорює процеси фотодеструкції метилоранжу в дистильованій та в природних водах. Прискорення відбувається внаслідок окиснення гідроксильних груп ЦД, що сприяє адсорбції комплексів включення, які утворюються між молекулами ЦД і МО на поверхні фотокатализатора. Залучення до процесу опромінення додатково бактерицидної лампи (λ = 254 нм) дає змогу підвищити швидкість деструкції, проте вплив циклодекстрину на ефективність фотокаталізу при цьому знижується. Використання циклодекстринів можливе без істотної втрати ефективності до 8 циклів. Характерно, що фотодеструкція МО при введенні в систему циклодекстринів при використанні ламп за λ = 365 нм відбувається переважно лише за першою стадією, тобто відбувається розрив азо-групи з утворенням *n*-амінобензолсульфоокислоти та N,N-диметил-*n*-дифеніламіну, ймовірно за рахунок утворення комплексів включення цих сполук із молекулою ЦД. Тобто ефективної деструкції МО до простіших молекул у цьому разі практично не було. При застосуванні бактерицидної лампи (λ = 254 нм) процес фотодеструкції МО відбувається значно

ефективніше, і виходячи з УФ-спектрів розчинів після такого опромінення упродовж 8 циклів імовірно наявні лише незначні кількості фенолу, бензолсульфо кислоти та *n*-бензофенону.

REFERENCES

1. Wei A., Xiong L., Sun L., Liu Y. J., Li W. W. CuO nanoparticle modified ZnO nanorods with improved photocatalytic activity. *Chin. Phys. Lett.*, 2013, **30**, 046202-1-046202-5. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/30/4/046202>.
2. Royer B., Cardoso N. F., Lima E. C., Vaghetti J. C. P., Simon N. M., Calvete T., Veses R. C. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions – kinetic and equilibrium study. *J. Hazard. Mater.*, 2009, **164**, 1213–1222. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.028>.
3. Da Dalt S., Alves A. K., Bergmann C. P. Photocatalytic degradation of methyloange dye in water solutions in the presence of MWCNT/TiO₂ composites. *Mater. Res. Bull.*, 2013, **48**, 1845–1850. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.01.022>
4. Brookstein D. S. Factors associated with textile pattern dermatitis caused by contact allergy to dyes finishes, foams, and preservatives. *Dermatol. Clin.*, 2009, 27309–322. <https://doi.org/10.1016/j.det.2009.05.001>.
5. Lima R. O. A., Bazo A. P., Salvadori D. M. F., Rech C. M., Oliveira D. P., Umbuzeiro G. A. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagenesis* 626, 2007, 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2006.08.002>.
6. Carneiro P. A., Umbuzeiro G. A., Oliveira D. P., Zanoni M. V. B. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dye house effluent bearing disperse dyes. *J. Hazard. Mater.*, 2010, **174**, 694–699. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.106>.
7. Pitchaimuthu S., Velusamy P. Modification of the photocatalytic performance of various metal oxides by the addition of β -cyclodextrin under visible light irradiation. *Journal of Water Process Engineering.*, 2017, **16**, 329–337. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.10.009>.
8. Forgacs E., Cserhati T., Oros G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.*, 2004, **30**, 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>.
9. Wang W., Tad M. O., Shao Z. Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 5371–5548. <https://doi.org/10.1039/C5CS00113G>.
10. Ibrahim R. K., Hayyan M., Al Saadi M. A., Hayyan A., Ibrahim S. Environmental application of nanotechnology: air, soil, and water. *Environ. Sci. Pollut. R.*, 2016, **23**, 13754–13788. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6457-z>.
11. Brillas E., Martinez-Huitle C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B Environ.*, 2015, **166** – **167**, 603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>.
12. Ameta R., Benjamin S., Ameta A., Ameta S. Photocatalytic degradation of organic pollutants: a review. *Mater. Sci. Forum.*, 2012, **734**, 247–272. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.734.247>.
13. Reddy P. A. K., Reddy P. V. L., Kwon E., Kim K., Akter T., Kalagara S. Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media. *Environ. Int.*, 2016, **91**, 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.012>.
14. Serpone N., Emeline A. V. Semiconductor photocatalysis — past, present, and future outlook. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, **3**, 673–677. <https://doi.org/10.1021/jz300071j>.
15. Li Y., Chen F., He R., Wang Y., Tang N. Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. *Nanos. Mater. in Water Purif.*, 2019, **24**, 689–705. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00030-6>.
16. Taka A. L., Pillay K., Mbianda X. Y. Nanosponge cyclodextrin polyurethanes and their modification with nanomaterials for the removal of pollutants from waste water: A review. *Carbohydrate Polymers.*, 2017, **159**, 94–107. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.027>.
17. Hao O. J., Kim H., Chiang P. Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **30**, 449–505. <https://doi.org/10.1080/10643380091184237>.
18. Varan G., Varan C., Erdogor N., Hincal A. A., Bilensoy E. (2017). Amphiphilic cyclodextrin nanoparticles. *Int. J. Pharm.*, 2000, **531** (2), 457–469. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.06.010>.
19. Lu S, Sun N., Wang T. Research on Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by a β -Cyclodextrin/Titanium Dioxide Composite. *Gen. Chem.*, 2017, **3**, 164–169. <https://doi.org/10.21127/yaoyigc20170007>.
20. Kobrina L. V., Boyko V. V., Riabov S. V., Sinelnikov S. I., Bortnitskiy V. I., Bandurina D. Yu., Moskalenko O. V. Investigation of the inclusion complex of carboxymethylated β -cyclodextrin with phenoxatiin. *Polymer j.*, 2019, **41**, no. 3, 173–178. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/polymerj.41.03.173>.
21. Riabov S. V., Shmigol I. V., Kobylinskyi S. N., Kobrina L. V., Pokrovskiy V. A. MALDI study of modified cyclodextrins.

- Polymer j., 2007, **29**, no. 4, 317–319. (in Russian).
22. Lu S., Sun N., Wang T. Research on Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by a β -Cyclodextrin/Titanium Dioxide Composite. Gen. Chem., 2017, **3**, 164–169. <https://doi.org/10.21127/yaoyigc20170007>.
 23. Li F., Zhang L., Hu C., Xing X., Yan B., Gao Y., Zhou L. Enhanced azo dye decolorization through charge transmission by σ -Sb³⁺-azo complexes on amorphous Sb₂S₃ under visible light irradiation. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, **240**, 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.062>.
 24. Zhang W., Xiao X., Zheng L., Wan C. Fabrication of TiO₂/MoS₂ Composite Photocatalyst and Its Photocatalytic Mechanism for Degradation of Methyl Orange under Visible Light. Can. J. Chem. Eng., 2015, **93**, 1594–1602. <https://doi.org/10.1002/cjce.22245>.
 25. Ahmed M., Khan Z. H. Electronic absorption spectra of benzoquinone and its hydroxy substituents and effect of solvents on their spectra. Spectrochim. Acta Part A., 2000, **56**, 965–981. [https://doi.org/10.1016/s1386-1425\(99\)00190-0](https://doi.org/10.1016/s1386-1425(99)00190-0).
 26. Kamer G., Demirata B., Bayraktar R., Ozyurta D., Apak R. Nanoceria-based reactive species scavenging activity of antioxidants using N,N-dimethyl-p-phenylenediamine (DMPD) probe. Anal. Methods, 2019, **11**, 1908–1915. <https://doi.org/10.1039/C8AY02561D>.

Received 16.12.2020

Yu. V. Bardadym,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske, shose, Kyiv, 02160, Ukraine
e-mail: yuliia.bardadym@gmail.com

S.M. Kobylinskyi,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske, shose, Kyiv, 02160, Ukraine
e-mail: sergiy.kobylinskiy@gmail.com

L. V. Kobrina,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske, shose, Kyiv, 02160, Ukraine
e-mail: kobrina.larisa@gmail.com

S. V. Riabov,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske, shose, Kyiv, 02160, Ukraine
e-mail: sergii.riabov@gmail.com

UV SPECTROSCOPY AND KINETIC RESEARCH OF PHOTODEGRADATION OF METHYL ORANGE IN THE PRESENCE OF TITANIUM DIOXIDE AND β -CYCLODEXTRIN OR ITS DERIVATIVES

The research is devoted to study of the effect of β -cyclodextrin (β -CD) and its derivatives on the photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous solutions in the presence of titanium dioxide. It has been shown that the kinetic of photodegradation of methyl orange is described more accurately by the pseudo first order equation for all investigated pH values. The results of studying the course photodegradation of methyl orange with cyclic irradiation (up to 10 cycles) were obtained. At the sufficiently large molar ratio of methyl orange to cyclodextrins equals 1:6, the photodestruction efficiency was maintained for up to 8–10 cycles. It should also be noted that significant amounts of by-products accumulate in the system during irradiation. The probable mechanism is the incomplete decomposition of the methyl orange the formation of N,N-dimethyl-p-phenylenediamine, p-sulfobenzoic acid, benzophenone. UV lamp (254 nm) was used additionally to increase the efficiency of the destruction process and reduce the concentration of cyclodextrins. In the presence of cyclodextrins β -CD and 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin, acceleration of photodegradation was observed only after 30 min of irradiation. As a result, the oxidation of hydroxyl groups of cyclodextrin occurred. A significant slowdown in photodestruction in the TiO₂- β -CD sample during the first 45 min is explained by the formation of inclusion complexes of cyclodextrin with methyl orange, which prevented the destruction of dye. The use of the β -CD, its derivatives and increasing the acidity of the medium accelerate the processes of photodestruction of methyl orange in distilled and natural waters. Methyl orange was decolorized for 20–25 min in solutions of all investigated cyclodextrin derivatives at pH 2,5. The destruction of methyl orange was most effective with the use of sulfobutyl ether β -CD. The bactericidal lamp ($\lambda = 254$ nm) allowed to increase the rate of destruction during the irradiation process. Methyl orange discolored much faster under the action of a bactericidal lamp than using only ultraviolet lamps with $\lambda = 365$ nm. A slight slowdown in the decomposition process is observed after several irradiation cycles. This may be due to the influence of the formed products of destruction. However, under such conditions, the by-products of reactions decompose much faster. The use of cyclodextrins is possible without significant loss of efficiency up to 8 cycles.

Keywords: titanium dioxide, cyclodextrin, photodegradation, methyl orange.