

О. А. Опанасенко, С. В. Рябов, С. І. Сінельніков,  
член-кореспондент НАН України Ю. Ю. Керча

## Вплив різних факторів на процес фотодеградації метилоранжу в присутності діоксиду титану та $\beta$ -циклодекстрину і його похідних

*Проведено дослідження процесу фотодеградації метилоранжу в присутності  $\text{TiO}_2$  та  $\beta$ -циклодекстрину ( $\beta$ -ЦД) і його похідних. Встановлено, що значно підвищують інтенсивність цього процесу акрилати та малеїнати  $\beta$ -ЦД (майже в 1,5–2,0 раза). Досліджено фактори, що впливають на перебіг процесу фотодеструкції барвника, а саме: значення рН середовища, концентрація та поверхнево-активні властивості  $\beta$ -ЦД та його похідних. Отримані результати свідчать про те, що для ефективної фотодеструкції метилоранжу оптимальні значення рН середовища повинні знаходитися в інтервалі від 3 до 5. Встановлено пряму залежність між окремими параметрами поверхнево-активних характеристик  $\beta$ -ЦД та його похідних.*

На сьогодні однією з актуальних проблем залишається погіршення екологічного стану навколишнього середовища, у зв'язку з постійним надходженням великої кількості органічних забруднювачів у повітря та в стічні води [1, 2]. Існує велика різноманітність методів очищення води і повітря, серед яких відзначимо: відстоювання, фільтрування, коагуляцію, адсорбцію, нейтралізацію, флокуляцію, екстракцію, зворотний осмос, ультрафільтрування, іонний обмін, концентрування, окиснення хімічними реагентами тощо [3]. Основний їх недолік полягає в тому, що вони не забезпечують оптимальних параметрів очищення доквілля від більшості сучасних органічних забруднювачів. Тому розробка нових, екологічно безпечних методів знешкодження та утилізації синтетичних органічних речовин є найактуальною задачею. Наразі в очисних системах здебільшого використовують гетерогенні фотокаталізатори–напівпровідники, що створені на основі діоксиду титану ( $\text{TiO}_2$ ). Широке застосування даного фотокаталізатора пов'язане з його значною фотокаталітичною активністю, високою хімічною стабільністю, відсутністю токсичності та низькою вартістю. Однак фотокаталіз з використанням  $\text{TiO}_2$  має низку істотних недоліків.

Ефективним методом підвищення інтенсивності фотодеградації органічних забруднювачів є нанесення  $\text{TiO}_2$  на відповідний носій (полімерної або неорганічної природи), що дає змогу збільшити питому поверхню каталізатора і відповідно полегшити доступ реагентів до активних центрів  $\text{TiO}_2$ . Інший шлях — допування  $\text{TiO}_2$  атомами неметалів (наприклад, нітрогену) або наночастинками металів (зокрема, благородних металів). 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 пришвидчити фотодеструкцію органічних сполук за рахунок збільшення їх адсорбції на поверхні  $\text{TiO}_2$ .

**Експериментальна частина.** Для проведення експериментального дослідження брали такі реагенти:  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -ЦД), ММ 1135, метил- $\beta$ -ЦД (Met- $\beta$ -ЦД), ММ 1233, гідроксипропіл- $\beta$ -ЦД (ГП- $\beta$ -ЦД), ММ 1310 (фірма “Cyclolab Ltd”, Угорщина).

Акрилоїлхлорид (АХ), ММ 90,5; малеїновий ангідрид (МА), ММ 98, полістиролсульфо кислота (ПССК), ММ 185 · n, триетиламін (ТЕА), ММ 101, метилоранж (МО), ММ 327, діоксид титану (Titanium (IV) oxide, anatases, 325 mesh, ≥99% metals basis) (фірма “Aldrich”).

Дистильована вода, етанол, ацетон кваліфікації “ч. д. а”. Диметилформаїд кваліфікації “ч. д. а”, висушений і перегнаний. УФ-спектри записували на UV-Vis спектрофотометри UV-2401 PC (фірма “Shimadzu”, Японія) з діапазоном частот 190–800 нм. ІЧ-спектри отримували за допомогою ІЧ спектрометра з фур’є перетворенням Tensor-37 (“Bruker”, Німеччина) у діапазоні частот 400–4000 см<sup>-1</sup>.

1. *Синтез β-ЦД та його похідних.* За основу синтезів β-ЦД та їх похідних, які використовували в даній роботі, було взято методику, описану в науковій літературі [8]. Отримані сполуки синтезували за видозміненою методикою.

**β-ЦД, ацильований АХ при мольному співвідношенні 1 : 7 (β-ЦД-(Ак)<sub>7</sub>).** 1 ммоль β-ЦД (1,135 г) розчиняли в 8 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 7 ммоль ТЕА, після цього при перемішуванні поступово додавали 7 ммоль (0,633 г) АХ, перемішували 2 год і залишали при кімнатній температурі на добу. Осад триетиламіну гідрохлориду, який випадав, відфільтровували та відкидали, продукт висаджували у 70 мл суміші ацетону й гексану в об’ємному співвідношенні 1 : 1, осад промивали двома порціями ацетону по 15 мл. Продукт сушили при 40 °С до постійної ваги. Вихід 70%.

**β-ЦД, ацильований АХ при мольному співвідношенні 1 : 8 (β-ЦД-(Ак)<sub>8</sub>).** 1 ммоль β-ЦД (1,135 г) розчиняли в 8 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 7 ммоль ТЕА, після цього при перемішуванні поступово додавали 8 ммоль (0,633 г) АХ, перемішували 2 год і залишали при кімнатній температурі на добу. Осад триетиламіну гідрохлориду, який випадав, відфільтровували і відкидали, продукт висаджували у 70 мл суміші ацетону й гексану в об’ємному співвідношенні 1 : 1, осад промивали двома порціями ацетону по 15 мл. Продукт сушили при 40 °С до постійної ваги. Вихід 75%.

**β-ЦД, ацильований МА при мольному співвідношенні 1 : 5 (β-ЦД-(МА)<sub>5</sub>).** 1 ммоль β-ЦД (1,135 г) розчиняли в 7 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 5 ммоль (0,49 г) МА, після цього при перемішуванні додавали 0,5 ммоль (0,505 г) ТЕА, перемішували 2 год при 80 °С і залишали при кімнатній температурі на добу. Відганяли основну кількість ДМФА (5 мл). Продукт висаджували у 40 мл ацетону, осад промивали чотирма порціями по 10 мл ацетону. Продукт сушили при 50 °С до постійної ваги. Вихід 87%.

**β-ЦД, ацильований МА при мольному співвідношенні 1 : 8 (β-ЦД-(МА)<sub>8</sub>).** 1 ммоль β-ЦД (1,135 г) розчиняли в 7 мл ДМФА, при охолодженні на водяній бані (17 °С) додавали 8 ммоль (0,49 г) МА, після цього при перемішуванні додавали 0,5 ммоль (0,505 г) ТЕА, перемішували 2 год при 80 °С і залишали при кімнатній температурі на добу. Відганяли основну кількість ДМФА (5 мл). Продукт висаджували у 40 мл ацетону, осад промивали чотирма порціями по 10 мл ацетону. Продукт сушили при 50 °С до постійної ваги. Вихід 72%.

2. *Методика проведення фотодеградації МО.* Експеримент проводили у конічній колбі (ємність 25 мл); суміш, яку піддавали опроміненню, постійно перемішували за допомогою магнітної мішалки. Джерелом УФ-опромінення слугувала УФ-лампа потужністю 26 Вт з максимумом випромінювання при довжині хвилі λ = 365 нм. Початкова концентрація МО — 30 ррм; концентрація TiO<sub>2</sub> — 2 г/л; мольне співвідношення β-ЦД та його похідних : МО становило 10 : 1; інтервал УФ-опромінення — 10–220 хв. Швидкість перебігу процесу фотодеградації барвника за величиною оцінювали відношенням C/C<sub>0</sub>.

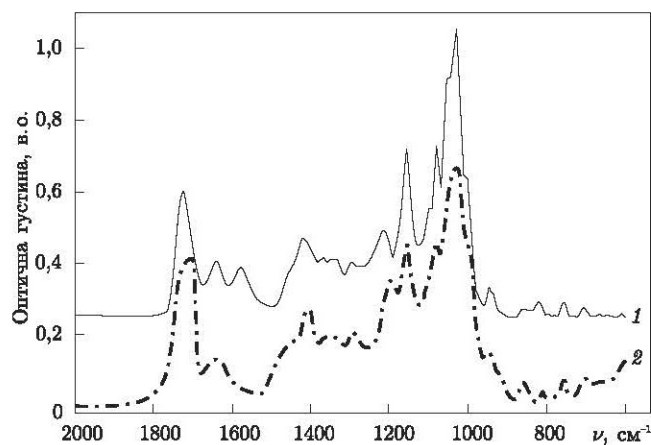


Рис. 1. ІЧ-спектри  $\beta$ -ЦД та його похідних: 1 —  $\beta$ -ЦД-(МА)<sub>8</sub>; 2 —  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>7</sub>

Встановлена залежність  $C/C_0$  від часу опромінення для фотодеградації МО на  $\text{TiO}_2$  описується рівнянням

$$\frac{C}{C_0} = 1,161 \cdot e^{-0,0186t},$$

де  $C_0$  — вихідна концентрація МО;  $C$  — концентрація МО через певний проміжок часу;  $t$  — час УФ-опромінення, хв.

**3. Методика дослідження поверхнево-активних властивостей  $\beta$ -ЦД та його похідних.** Концентраційну залежність поверхневого натягу визначали методом Вільгельмі [9] з видозміненнями [10] при 20 °С. Для цього використовували тонку платинову пластину і стаканчик з тефлону. Розчини готували на бідистильованій воді з обов'язковою попередньою оцінкою її поверхневого натягу, використовуючи воду, поверхневий натяг якої збігався із довідниковими даними (72,75 мН/м). Необхідні концентрації досліджуваних сполук отримували методом послідовного розбавлення, величини поверхневого натягу розчинів — шляхом знаходження середнього арифметичного 4–5 окремих вимірів. Похибка вимірів 0,1 мН/м для рівня надійної імовірності 0,95.

З отриманих ізотерм поверхневого натягу визначали значення  $K$ , за рівнянням Гіббса обчислювали величини поверхневої концентрації адсорбтиву ( $\Gamma$ ), по ізотермах адсорбції — величину максимальної поверхневої адсорбції ( $\Gamma_m$ ).

**Результати та їх обговорення.** *ІЧ-спектроскопія:* спектри мономерів  $\beta$ -ЦД характеризуються смугами поглинання, характерними для поглинання як груп  $\beta$ -ЦД, так і естерного фрагмента:  $\nu_{\text{C=O}} = 1726 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  карбоксильної групи 1162, 1263  $\text{см}^{-1}$ , а  $\nu = 1044 \text{ см}^{-1}$  відноситься як до коливань С–О-груп глюкозидного кільця  $\beta$ -ЦД, так і до естерної групи акрилату. Для фрагмента  $-\text{C}=\text{CH}_2$  характерні смуги поглинання — 1635  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=C}}$ ), 808  $\text{см}^{-1}$  — позаплощинні деформаційні коливання СН-груп при С=C, 1411  $\text{см}^{-1}$  — коливання в площині  $\text{CH}_2$ -груп при С=C (рис. 1).

Залежно від збільшення ступеня заміщення  $\beta$ -ЦД акрилоїлхлоридом спостерігається відповідне збільшення D смуги  $\nu_{\text{C=O}} = 1726 \text{ см}^{-1}$  карбоксильної групи відносно D смуги поглинання С–О-груп,  $\nu = 1044 \text{ см}^{-1}$ .

**Фотодеградація МО у присутності  $\text{TiO}_2$  і  $\beta$ -ЦД та його похідних.** Досліджено фотокаталітичну деградацію МО у присутності  $\text{TiO}_2$  та  $\beta$ -ЦД і його функціоналізованих

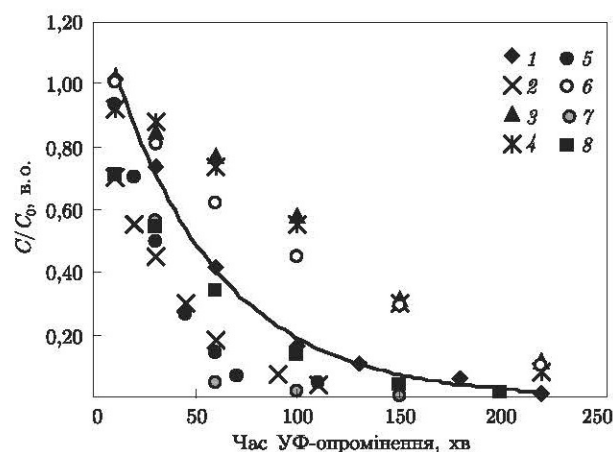


Рис. 2. Вплив  $\beta$ -ЦД та його похідних на фотодеградацію МО: 1 – без добавок; 2 –  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>7</sub>; 3 – ГП- $\beta$ -ЦД; 4 – Мет- $\beta$ -ЦД; 5 –  $\beta$ -ЦД-(МА)<sub>8</sub>; 6 –  $\beta$ -ЦД; 7 –  $\beta$ -ЦД-(МА)<sub>5</sub>; 8 –  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>8</sub>

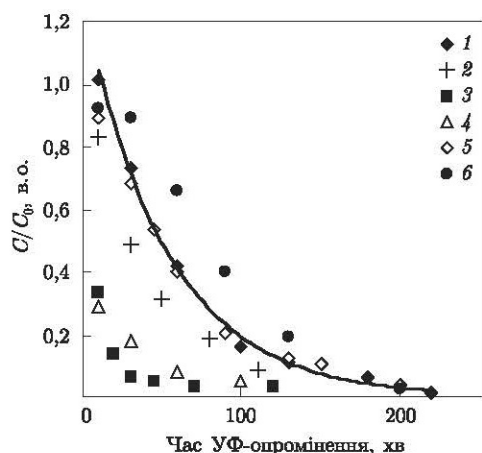


Рис. 3. Фотодеградація МО в присутності  $\text{TiO}_2$  у кислому середовищі (рН 3,0–3,3): 1 – без добавок; 2 – ПССК; 3 – винна кислота; 4 –  $\text{HCl}$ ; 5 – метакрилова кислота; 6 – поліакрилова кислота

похідних, які відрізняються за своєю хімічною будовою. Спочатку досліджували швидкість фотодеградації МО без додавання  $\beta$ -ЦД та його похідних. Практично повне знебарвлення барвника відбувалося через 4 год.

Як похідні  $\beta$ -ЦД використовували реагенти: Мет- $\beta$ -ЦД,  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>7</sub>,  $\beta$ -ЦД(Ак)<sub>8</sub>,  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub>,  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>8</sub> й ГП- $\beta$ -ЦД, які містять різні функціональні групи. Отримані результати досліджень свідчать про те, що фотодеградації МО сприяють такі похідні:  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>7</sub>,  $\beta$ -ЦД(Ак)<sub>8</sub>,  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>5</sub> й  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>8</sub>. Швидкість фотодеградації барвника в присутності цих домішок збільшується порівняно з іншими в 1,5–2,0 раза (рис. 2).

**Вплив різних факторів на фотодеградацію МО.** *Значення рН середовища, де відбувається процес фотодеградації барвника.* Різні за хімічною природою кислоти при однаковому значенні рН середовища по-різному впливають на перебіг процесу фотодеструкції МО. Найкраще сприяють цьому процесу винна кислота, ПССК й  $\text{HCl}$  (рис. 3). Проведене дослідження з визначення оптимального значення рН середовища, при якому швидкість фотодеградації була б найбільшою, показало, що найкращий інтервал значень рН знаходиться в межах 3–5.

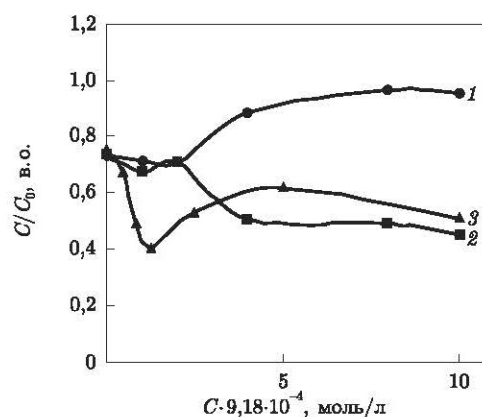


Рис. 4. Вплив концентрацій  $\beta$ -ЦД та його похідних на фотодеградацію МО: 1 —  $\beta$ -ЦД; 2 —  $\beta$ -ЦД-(Ак)<sub>7</sub>; 3 —  $\beta$ -ЦД-(МА)<sub>8</sub>

Таблиця 1

Зразок реагентів	Поверхневий натяг, мН/м	Поверхнева концентрація адсорбтива, $\Gamma \cdot 10^{-11}$ моль/см <sup>2</sup>	Швидкість фотодеградації МО, $C/C_0$ (після 60 хв)
ГП- $\beta$ -ЦД	65,3	0,18	0,77
Мет- $\beta$ -ЦД	60,4	0,30	0,73
$\beta$ -ЦД	71	1,10	0,62
$\beta$ -ЦД-(МА) <sub>8</sub>	60	2,30	0,14
$\beta$ -ЦД-(Ак) <sub>7</sub>	58,7	3,30	0,18

*Концентрація  $\beta$ -ЦД та його похідних.* Дослідження впливу різних концентрацій  $\beta$ -ЦД та його похідних проводили на вихідному  $\beta$ -ЦД,  $\beta$ -ЦД(Ак)<sub>7</sub> й  $\beta$ -ЦД(МА)<sub>8</sub>. Встановлено, що прямої залежності між швидкістю фотодеградації МО та концентрацією домішок немає. Проте відзначимо, що починаючи зі значення концентрації 4 моль/л (для кожної з досліджуваних речовин) швидкість фотодеструкції барвника майже не змінюється (рис. 4).

*Поверхнево-активні властивості  $\beta$ -ЦД та його похідних.* Експериментально отримані параметри, що характеризують поверхнево-активні властивості  $\beta$ -ЦД та його похідних демонструє табл. 1.

Спостерігається кореляція між величинами  $\Gamma$  та  $C/C_0$ , як показано в таблиці між даними параметрами існує прямопропорційна залежність, тобто зі збільшенням значення  $\Gamma$  (при цьому зменшується концентрація МО) збільшується швидкість його фотодеградації.

Таким чином, розглянуті вище результати досліджень показали, що з використанням  $\text{TiO}_2$  при одночасному введенні  $\beta$ -ЦД та його похідних у середовище, де відбувається фотодеградація МО, інтенсивність цього процесу підвищується в 1,5–2,0 рази. Було встановлено кореляцію між величинами поверхневої концентрації адсорбтиву та швидкістю фотодеградації барвника.

1. Gogate P. R., Pandit A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions // J. Adv. Environ. Res. – 2004. – 8. – P. 501–551.
2. US EPA, National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants, 40 CFR, part 63 // Federal Register, Rules and Regulations. – 2008. – 73, No 7. – P. 1–39.
3. Голіков А. П., Дейнека О. Г., Позднякова Л. О., Черномаз П. О. Регіональна економіка та природокоористування: Навч. посібник / За ред. А. П. Голікова. – Київ: Центр учбової літ-ри, 2009. – 352 с.

4. Федотова М. П. Высокодисперсные бикомпонентные фотокатализаторы на основе диоксида титана: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: спец. 02.00.04 "Физическая химия". – Томск, 2009. – 22 с.
5. Wang G., Qi P., Xie X. et al. Photodegradation of bisphenol Z by UV irradiation in the presence of  $\beta$ -cyclodextrin // J. Sci. Direct. – 2007. – **67**. – P. 762–769.
6. Wang G., Wu F., Zhang X. et al. Enhanced  $\text{TiO}_2$  photocatalytic degradation of bisphenol E by  $\beta$ -cyclodextrin in suspended solutions // J. Hazardous Mater. – 2006. – **133**. – P. 85–91.
7. Gaya U. I., Abdullah A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems // J. Photochem. and Photobiol. C: Photochem. Rev. – 2008. – **9**. – P. 1–12.
8. Бабич І. В., Рябов С. В., Синельников С. І. та ін. Синтез та сорбційні характеристики молекулярно-імпринтованих полімерів на основі модифікованих циклодекстринів // Укр. хім. журн. – 2012. – **78**, № 9./10. – С. 64–68.
9. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества / Под ред. А. А. Абрамзона, Е. Д. Щукина. – Ленинград: Химия, 1984. – 392 с.
10. Файнерман А. Е., Липатов Ю. С., Кулик В. М. и др. Простой метод определения поверхностного натяжения и краевых углов смачивания жидкостей // Коллоид. журн. – 1970. – **32**. – С. 620–623.

Інститут хімії високомолекулярних сполук  
НАН України, Київ

Надійшло до редакції 03.07.2013

О. А. Опанасенко, С. В. Рябов, С. И. Синельников,  
член-корреспондент НАН Украины Ю. Ю. Керча

### Влияние различных факторов на процесс фотодegradации метилоранжа в присутствии диоксида титана и $\beta$ -циклодекстрина и его производных

*Проведено дослідження процесу фотодegradации метилоранжа в присутствии  $\text{TiO}_2$  и  $\beta$ -циклодекстрина ( $\beta$ -ЦД) и его производных. Установлено, что значительно повышают интенсивность этого процесса акрилаты и малеинаты  $\beta$ -ЦД (почти в 1,5–2,0 раза). Исследованы факторы, влияющие на ход процесса фотодеструкции красителя, а именно: значение pH среды, концентрация и поверхностно-активные свойства  $\beta$ -ЦД и его производных. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для эффективной фотодеструкции метилоранжа оптимальные значения pH среды должны находиться в интервале от 3 до 5. Установлена прямая зависимость между отдельными параметрами поверхностно-активных характеристик  $\beta$ -ЦД и его производных.*

О. А. Opanasenko, S. V. Riabov, S. I. Sinelnikov,  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine Yu. Yu. Kercha

### The influence of various factors on the photodegradation of methyl orange in the presence of titanium dioxide and $\beta$ -cyclodextrin derivatives

*The photodegradation process of methyl orange is studied in the presence of  $\text{TiO}_2$  and  $\beta$ -cyclodextrin, and its derivatives. It is found that  $\beta$ -CD's maleates and acrylates significantly increase the intensity of this process (about 1.5–2 times). The factors such as pH of the medium, the concentration and surface-active properties of  $\beta$ -CD derivatives, which influence the process of passing dye photodegradation were investigated. The results obtained indicate that the optimum pH of the medium for effective methyl orange destruction ranges from 3 to 5. A direct relationship between the individual parameters of surface-active characteristics of  $\beta$ -CD derivatives is established.*