

УДК 544.72

## МЕХАНОХІМІЧНА, МІКРОХВИЛЬОВА ТА УЛЬТРАЗВУКОВА ДЕГРАДАЦІЯ САФРАНІНУ В ПРИСУТНОСТІ РІЗНИХ ФОРМ ДІОКСИДУ ТИТАНУ

С.В. Халамейда<sup>1\*</sup>, В.В. Сидорчук<sup>1</sup>, В.О. Зажигалов<sup>1</sup>, Р. Лебода<sup>2</sup>, Я. Скубішевська-Зієба<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 13, Київ 03164, Україна

<sup>2</sup> Університет Марії Кюрі-Склодовської, хімічний факультет  
пл. Марії Кюрі-Склодовської 3, Люблін 20-031, Польща

*Досліджено вплив механохімічної, ультразвукової та мікрохвильової обробок на деградацію сафраніну Т в водних розчинах в присутності діоксиду титану з різними характеристиками як каталізатора. Рідка фаза (розчин сафраніну) до та після каталізу аналізувалась спектрофотометричним методом, тверда фаза (TiO<sub>2</sub> каталізатори) – з допомогою диференційно-термічного та рентгенофазового аналізу, ІЧ-спектроскопії, мас-спектрометрії. Встановлено, що всі види обробок приводять до деструкції барвника, причому найбільш ефективною є механохімічна обробка. Активність однофазних TiO<sub>2</sub> каталізаторів обернено пропорційно залежить від їхньої питомої поверхні, а двофазних – від будови міжфазної зони контакту.*

### ВСТУП

Фотокаталітична деградація забруднювачів стічних вод під дією УФ-опромінення з використанням каталізаторів-напівпровідників (перш за все, оксидів титану й цинку) вважається найбільш прийнятною технологією [1, 2]. В той же час фотокаталітичні процеси мають цілий ряд недоліків і тому часто недостатньо ефективні. В зв'язку з цим останнім часом отримали розвиток деякі нові методи очистки води від шкідливих речовин. Серед них – удосконалені окиснювальні процеси (AOPs) [3], які замість УФ чи видимого опромінення передбачають неконвективні способи підводу енергії до забрудненої води, в т.ч. в присутності гетерогенних каталізаторів. Механохімічна (МХО), мікрохвильова (МХво) та ультразвукова (УЗО) обробки використовують саме такі нетрадиційні підходи для досягнення цілей "зеленої хімії" [3–9].

Як відомо [10], під час МХО за рахунок підводу механічної енергії на поверхні твердого тіла з високою частотою спостерігається імпульсне та короткочасне підвищення температури й тиску. Результат МХО виражається у вигляді концентрування напруг та дефектів в структурі твердих тіл та, відповідно, у підвищенні їхньої реакційної здатності чи активності в адсорбційних та каталітичних процесах [4, 7], зокрема в процесі каталітичної деструкції забруднювачів в рідкій та твердій фазах [6, 11]. По суті, робота [6] є єдиною, присвяченою механокаталітичній деградації забруднювача (фенолу) в водному

середовищі. Як каталізатор було використано рутил. Але отримана в ній константа швидкості процесу деструкції фенолу є невисокою –  $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Дані, стосовно впливу МХО на руйнування барвників, типових забруднювачів води, за участю гетерогенних каталізаторів, в літературі відсутні.

Мікрохвильове випромінювання є унікальним способом швидкого нагрівання різних середовищ та прискорення хімічних перетворень [1, 4, 8] за рахунок як термічного, так і специфічного нетермічного ефектів [8, 12]. Саме по собі мікрохвильове випромінювання практично не дає результату в процесах очистки води від забруднювачів, принаймні, в області температур 100–180°C [8, 9, 12]. З іншого боку, важливо, що цей вид опромінення поглинається напівпровідниками, що відкриває можливість застосування його в гетерогенному каталізі.

Ультразвукова (сонохімічна) дія базується на протіканні процесів зародження, росту та руйнування (колапсу) мікробульбашок в рідині (явище кавітації) [3–5]. Саме в місцях колапсу газових мікробульбашок виникають значні локальні перегріви та збільшення тиску, що може спричинити інтенсифікацію масопереносу та прискорення хімічних реакцій [5]. Інтенсивна УЗО часто ефективна при окисненні різних забруднювачів навіть за відсутності каталізаторів [3, 5, 9]. Тим не менше, низькі частоти (20–40 КГц) практично не дають результату при деградації барвників навіть після двогодинної дії [13].

\* контактний автор [svkhal@ukr.net](mailto:svkhal@ukr.net)

Головною метою цієї роботи є детальне дослідження деградації сафраніну Т в водному середовищі з застосуванням МХО в присутності як каталізаторів зразків діоксиду титану різного походження, які мають різні фізико-хімічні характеристики. Для порівняння ці ж зразки  $\text{TiO}_2$  було використано в процесах руйнування сафраніну під час мікрохвильового та ультразвукового опромінення його водних розчинів.

#### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як каталізатори було використано 11 порошків  $\text{TiO}_2$ , які відрізняються методом отримання, кристалічною структурою та величиною питомою поверхні. Каталізатори містять одну або дві модифікації діоксиду титану. Деградація сафраніну Т в водному розчині була обрана як тестова реакція для оцінки механокаталітичних властивостей різних  $\text{TiO}_2$ . Цей текстильний барвник, з одного боку, є шкідливим для здоров'я та, з іншого боку, стійким проти дії видимого світла і тому придатним для модельних каталітичних досліджень. Оптимальні умови проведення реакції деградації визначено за рекомендаціями роботи [14]: концентрація сафраніну – 0,005 та 0,01 г/л, співвідношення каталізатор:розчин – (0,2–2,0) г:30 мл. Процес деградації барвника контролювався шляхом аналізу як рідкої фази (розчину сафраніну), так і твердої фази (каталізатора до та після використання). Кінетика руйнування сафраніну визначалась по знебарвленню його розчину (UV-Vis спектрофотометр Helios  $\gamma$  Thermospectronic, Польща; довжина хвилі 520 нм). Попередньо було вивчено зразки всіх  $\text{TiO}_2$  з адсорбованим з розчину сафраніном.

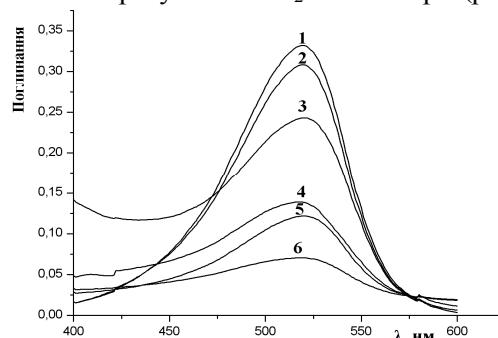
МХО проводили з використанням планетарного кульового млина Pulverisette (Fritsch GmbH) з камерою з нітриду кремнію при швидкості 300 та 500 об./хв. Як робочі тіла використовували 25 куль з нітриду кремнію діаметром 10 мм (загальна маса куль – 40 г). МХВО виконана в мікрохвильовому реакторі NANO 2000 (Plazmatronic, Польща) при 200–250°C. УЗО здійснювали в диспергаторі УЗДН (Селмі, Україна) при частоті 20 кГц та навантаженні 3 Вт/см<sup>2</sup>. Тривалість всіх видів обробки складала 10–90 хв. Для всіх видів обробки було здійснено холості дослідження за відсутності каталізатора.

Рентгенофазовий аналіз каталізаторів проведено на дифрактометрі PW 1830 (Philips) з використанням  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання. Розмір кристалітів  $D_{\text{hkl}}$  розраховано за формулою Шеррера. ІЧ-спектри записано на спектрометрі "Spectrum-

One" (Perkin-Elmer, США) в режимі відбиття (суміш порошків зразка та КВг при співвідношенні 1:20). ДТА-ТГ криві отримано в інтервалі температур 20–800°C на апараті Derivatograph-C системи F.Paulik, J.Paulik and L.Erdey (МОН, Угорщина) при швидкості нагрівання 10°/хв. Мас-спектри зразків реєстрували на монопольному мас-спектрометрі МХ-7304А (Суми, Україна) з використанням процедури температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту одержано з використанням аналізатора ASAP 2405N (Micromeritics Instrument Corp.). За даними адсорбції методом БЕТ розраховано питому поверхню вихідних та використаних каталізаторів ( $S_0$  та  $S$  відповідно), а також ефективний розмір полікристалічних зерен  $D_s$ .

#### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

**Механохімічна деградація.** Перш за все, слід відзначити, що всі вивчені зразки діоксиду титану виявили активність в процесі механохімічної деградації барвника. Це ілюструють електронні спектри, записані для розчину сафраніну до та після МХО в присутності  $\text{TiO}_2$  каталізаторів (рис. 1).



**Рис. 1.** Електронні спектри розчину сафраніну Т (0,005 г/л) до та після механокаталізу в присутності різних  $\text{TiO}_2$ : вихідний сафранін Т – 1, аморфний (360 м<sup>2</sup>/г) – 2, анатаз (103 м<sup>2</sup>/г) – 3, рутил (72 м<sup>2</sup>/г) – 4, брукіт (15 м<sup>2</sup>/г) – 5, анатаз+рутил (64 м<sup>2</sup>/г) – 6

Отримані результати свідчать, що всі каталізатори є набагато активнішими, ніж рутил, досліджений в роботі [6] в реакції розкладу фенолу. В той же час МХО розчину сафраніну без каталізатора не призводить до його знебарвлення (рис. 2). Як і для більшості фото- та сонোকаталітичних процесів деструкції органічних забруднювачів у водному середовищі, механодеградація сафраніну в присутності різних  $\text{TiO}_2$  задовільно описується кінетичним рівнянням першого порядку. Так, на рис. 2 зображені кінетичні криві у вигляді залежності  $\ln D - \tau$ , де  $D -$

оптична густина розчину сафраніну при довжині хвилі 520 нм, одержана спектрофотометричним методом, а  $\tau$  – тривалість МХО в секундах. Розраховані з них константи швидкості  $K_d$  представлені в табл. 1.

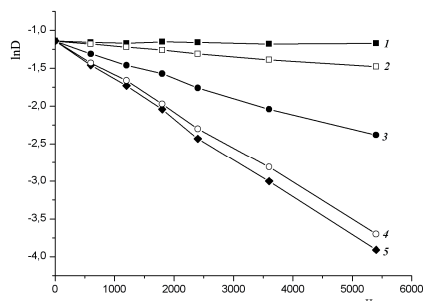


Рис. 2. Кінетичні криві деградації сафраніну Т в присутності різних  $TiO_2$  каталізаторів: без каталізатора – 1, анатаз ( $103 \text{ м}^2/\text{г}$ ) – 2, рутил ( $72 \text{ м}^2/\text{г}$ ) – 3, анатаз ( $2 \text{ м}^2/\text{г}$ ) – 4, анатаз+рутил – 5

Табл. 1. Властивості каталізаторів до та після МХО розчину сафраніну Т

№	Каталізатор	Вихідний			Після роботи			$K_d \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$
		$S_0, \text{ м}^2/\text{г}$	$D_s, \text{ нм}$	$D, \text{ нм}$	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$D_s, \text{ нм}$	$D, \text{ нм}$	
1	$TiO_2$ анатаз	2	850	29,7	7	245	28,0	93
2	$TiO_2$ анатаз	7	245	28,0	11	155	27,2	39
3	$TiO_2$ анатаз	30	55	24,5	25	70	26,0	15
4	$TiO_2$ анатаз	103	17	10,5	85	20	12,6	5
5	$TiO_2$ анатаз	122	50	24,7	98	175	25,3	2
6	$TiO_2$ рутил	13	115	25,8	16	95	22,3	46
7	$TiO_2$ рутил	72	20	22,4	60	25	25,1	23
8	$TiO_2$ аморф.	360	8	–	98	50	–	0,4
9	$TiO_2$ брукіт	18	90	15,2	16	100	18,3	36
10	$TiO_2$ анатаз+рутил	64	26	21,0	32	52	23,4	100
11	$TiO_2$ анатаз+брукіт	54	31	13,0	28	60	15,8	77

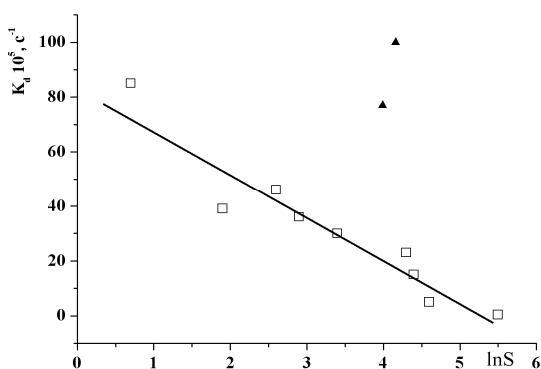


Рис. 3. Залежність константи швидкості деградації сафраніну Т від величини питомої поверхні  $TiO_2$  каталізаторів

Цікаво, що отримані результати суттєво відрізняються для однофазних та двофазних зразків  $TiO_2$ . Так, швидкість деградації сафраніну при

МХО в присутності однофазних каталізаторів визначається, перш за все, величиною питомої поверхні вихідного діоксиду титану  $S_0$ . Взаємозв'язок між вказаними параметрами представлений на рис. 3 в координатах  $K_d - \ln S_0$  і задовільно може бути апроксимований прямою лінією. Видно, що одержано антибатну залежність, що є несподіваним результатом, оскільки швидкість як каталітичних процесів, в цілому, так і фотокалітичних, зокрема, зростає при збільшенні питомої поверхні каталізатора [1, 15]. Слід також додати, що механодеградація фенолу, за гіпотезою авторів [6], також повинна прискорюватись при використанні більш високодисперсних каталізаторів. В нашому випадку максимальне значення  $K_d$  отримано для зразка з мінімальною питомою поверхнею  $S_0$  (табл. 1). Для пояснення цього результату необхідне, з нашої точки зору, співставлення величини питомої поверхні  $TiO_2$  каталізаторів до та після роботи. Видно, що для зразків анатазу (№ 1, 2) та рутилу (№ 6), які мають найменшу величину  $S_0$ , в процесі механодеградації питома поверхня збільшується. З іншого боку, для каталізаторів з максимальною  $S_0$  питома поверхня різко скорочується після каталізу. Таким чином, в першому випадку відбувається формування новоутворених поверхонь за рахунок диспергування полікристалічних зерен, а в другому, навпаки, зменшення поверхні внаслідок агрегування первинних кристалів в крупніші зерна. Необхідно відзначити, що вказаний характер змін питомої поверхні, в цілому, відповідає закономірностям МХО [10].

Очевидно, внесок свіжосформованих поверхонь в підвищення каталітичної активності низькодисперсних зразків є максимальним за рахунок збільшення концентрації активних центрів на поверхні внаслідок виникнення на новоутворених поверхнях незкомпенсованих зв'язків.

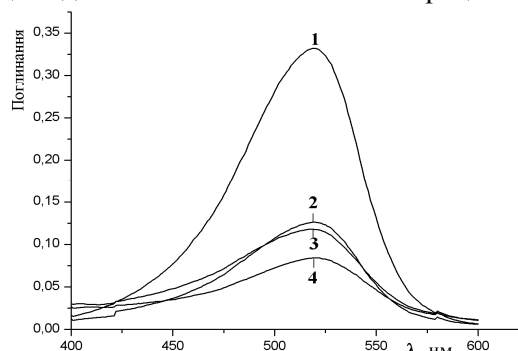
Для двофазних  $TiO_2$  каталізаторів (зразки 10, 11) спостерігається значне відхилення точок від прямої для залежності  $K_d - \ln S_0$  (рис. 3, зафарбовані точки). Ці зразки, незважаючи на достатньо високу питому поверхню  $S_0$  та її різке зменшення в результаті МХО, проявляють максимальну активність. Останнє може свідчити про те, що визначальними процесами при механодеградації барвника є не диспергування-агрегування частинок каталізаторів, а інші фактори, наприклад мікроструктура двофазних  $TiO_2$ . Так, відомо, що подібні зразки не є простою механічною сумішшю. Навпаки, в них забезпечується тісний контакт фаз

в об'ємі первинних кристалів, який визначений умовами їхнього синтезу. Наприклад, автори [9, 16–18] продемонстрували підвищену активність зразків складу анатаз-рутил та анатаз-брукіт у порівнянні з чистими фазами та їхніми механічними сумішами при деградації органічних забруднювачів під дією УФ та мікрохвильового опромінення. В роботах [6, 19] для механокаталітичного акту запропоновано механізм, аналогічний окисненню під дією УФ і мікрохвильового випромінювання [1, 17], а саме – утворення пари електрон-дірка, її міграція по поверхні та виникнення радикалів, які беруть участь в окисненні органічних субстратів. Можливо, що структура двофазних  $TiO_2$  при МХО полегшує реалізацію всіх стадій цього процесу, від зародження пари електрон-дірка до власне окиснювальної реакції. Зокрема, фаза рутилу сприяє розділенню зарядів та перешкоджає їхній рекомбінації [18].

На прикладі анатазу з питомою поверхнею  $2 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 1, № 1) було досліджено вплив умов МХО на деградацію сафраніну. Зокрема, підвищення інтенсивності з 300 до 500 об./хв. мало змінює величину  $K_d$ , яка збільшується з 9,3 до  $10,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . В той же час значення  $K_d$  змінюється в межах похибки вимірювань, а саме зростає до  $10,0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  внаслідок зменшення вмісту каталізатора в реакційній суміші на порядок (з 2 до 0,2 г на 30 мл). Підвищення концентрації барвника з 0,005 до 0,01 г/л призводить до зменшення величини константи швидкості знебарвлення практично вдвічі: з 9,3 до  $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ , хоча активність каталізатора залишається достатньо високою.

**Мікрохвильова та ультразвукова деградація.** Як видно з електронних спектрів, наведених на рис. 4, МХВО та УЗО в присутності діоксиду титану також сприяють деградації сафраніну, хоча активність каталізатора при цих видах обробки дещо менша. При цьому важко провести кореляцію між активністю  $TiO_2$  каталізаторів та їхніми фізико-хімічними характеристиками (питомою поверхнею, фазовим складом), в крайньому разі для УЗО. Під час УЗО реакційної суміші відбуваються процеси, які близькі до МХО, а саме – інтенсивне перемішування реакційної суміші та механічна дія на поверхню частинок каталізатора. В той же час, як показали автори [20], під дією УЗО відбувається, перш за все, поверхнева ерозія полікристалічних зерен, а не їхнє руйнування, як це спостерігається в результаті МХО. Тому внаслідок УЗО розчину, що містить грубодисперсні порошки  $TiO_2$  ( $S_0 < 20 \text{ м}^2/\text{г}$ )

не відбувається збільшення їхньої питомої поверхні, а УЗО реакційних сумішей з високодисперсними  $TiO_2$  каталізаторами призводить до зменшення величини питомої поверхні останніх (табл. 2). Таким чином, при УЗО, незважаючи на диспергуючу дію кавітаційних процесів на твердий каталізатор, виникнення новоутворених поверхонь не відбувається. Можливо, внаслідок цього величина  $K_d$  для ультразвукової каталітичної деградації сафраніну істотно менша у порівнянні з відповідними механокаталітичними процесами.



**Рис. 4.** Електронні спектри розчину сафраніну Т (0,005 г/л) в присутності анатазу ( $2 \text{ м}^2/\text{г}$ ) після різних видів обробки: вихідний сафранін Т – 1, МХВО  $200^\circ\text{C}$  0,5 год – 2, УЗО 20 КГц 1 год – 3, МХО 300 об/хв. 1 год – 4

**Табл. 2.** Властивості каталізаторів після УЗО та МХВО розчину сафраніну Т

№ Каталізатор	УЗО				МХВО, $200^\circ\text{C}$			
	S, $\text{м}^2/\text{г}$	$D_s$ , нм	D, нм	$K_d \cdot 10^5$ , $\text{с}^{-1}$	S, $\text{м}^2/\text{г}$	$D_s$ , нм	D, нм	$K_d \cdot 10^5$ , $\text{с}^{-1}$
1 $TiO_2$ анатаз, $2 \text{ м}^2/\text{г}$	2	850	29,0	30	2	850	35,6	55
2 $TiO_2$ анатаз, $103 \text{ м}^2/\text{г}$	82	22	11,1	47	53	33	20,1	81
3 $TiO_2$ рутил, $13 \text{ м}^2/\text{г}$	12	125	26,1	14	10	150	28,5	18
4 $TiO_2$ рутил, $72 \text{ м}^2/\text{г}$	61	24	20,3	24	49	30	26,7	61
5 $TiO_2$ аморф.	155	10	–	35	105	15	8,1	62
6 $TiO_2$ брукіт	17	95	16,5	9	15	105	18,8	18
7 $TiO_2$ анатаз +рутил	40	45	20,2	52	31	60	25,3	66

Мікрохвильова обробка розчину сафраніну в присутності досліджених  $TiO_2$  каталізаторів також спричиняє деградацію барвника з достатньо високою швидкістю, оскільки було застосовано високу температуру ( $200\text{--}250^\circ\text{C}$ ). Можна прослідкувати певну кореляцію між величинами  $K_d$  та питомою поверхнею каталізатора незалежно від його фазового складу (табл. 2). Важливо також, що МХВО розчину сафраніну без каталізатора та гідротермальна обробка його з каталізатором в

аналогічних умовах з використанням звичайного автоклава та конвективного нагрівання не призводить до знебарвлення розчину. Таким чином, синергічний ефект від нетермічної складової мікрохвильового випромінювання та присутність каталізатора є причиною деструкції барвника.

**Фізико-хімічні характеристики каталізаторів після роботи.** З метою встановлення причин знебарвлення розчину сафраніну під час МХО, УЗО та МХвО було досліджено структуру каталізаторів після їхнього використання в процесах деградації. Характер змін питомої поверхні в результаті всіх видів обробки проаналізовано вище. Рентгенографічні дослідження продемонстрували, що за деякими винятками (наприклад, МХвО в присутності аморфного  $\text{TiO}_2$ ) фазовий склад каталізаторів не змінюється. Спостерігаються лише певні трансформації їхньої мікроструктури: розмір первинних кристалітів  $D$  (він зростає, наприклад, в процесі МХвО), ступінь їхнього агрегування в полікристалічні зерна (про це можна судити із співвідношення  $D_s/D$ ), досконалість кристалічної структури. Остання може бути оцінена за наявністю або відсутністю фону на дифрактограмах та інтенсивністю рефлексів. Так, при МХО в присутності високодисперсних  $\text{TiO}_2$  каталізаторів спостерігається збільшення інтенсивності рефлексів, тобто удосконалення кристалічної структури. В той же час, механодеградація з грубодисперсними зразками спричиняє певне розупорядкування кристалічної структури каталізатора, що, як згадувалось вище, приводить до підвищення його активності. З іншого боку, МХвО сприяє удосконаленню кристалічної структури всіх випробуваних  $\text{TiO}_2$  каталізаторів.

За допомогою диференційно-термічного аналізу, ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії було вивчено наявність сафраніну в структурі каталізаторів після всіх видів обробки. Так, на кривій ДТА, отриманій для пірогенного діоксиду титану (анатаз з рутилом) з адсорбованим сафраніном, є широкий ендоефект в області  $200\text{--}400^\circ\text{C}$ , який супроводжується втратою маси  $0,7\text{ мас.}\%$  на кривій ТГ, що відповідає поверхневій концентрації сафраніну  $0,02\text{ ммоль/г}$  (рис. 5а). Ці ефекти пов'язані, очевидно, з видаленням адсорбованого барвника, оскільки для чистого  $\text{TiO}_2$  вони не спостерігаються. В той же час на кривих ДТА та ТГ, записаних для цього ж зразка після МХО в розчині сафраніну, вказані ефекти відсутні (рис. 5б). Аналогічно, ІЧ-спектри цього ж зразка  $\text{TiO}_2$  з адсорбованим сафраніном містять смуги поглинання в

області  $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ , які є найбільш інтенсивними в спектрі чистого сафраніну. Однак вони відсутні на спектрі зразка, підданого МХО (ці спектри не наводяться).

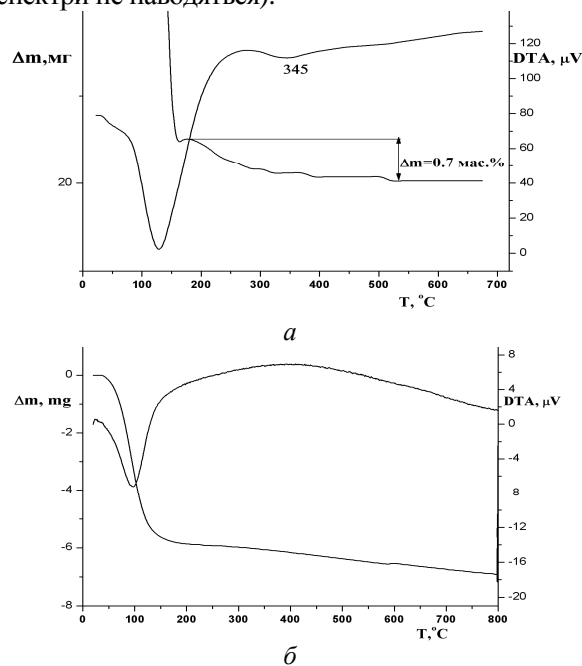


Рис. 5. Криві ДТА-ТГ для зразка  $\text{TiO}_2$  (анатаз+рутил) з адсорбованим сафраніном – а, після МХО – б

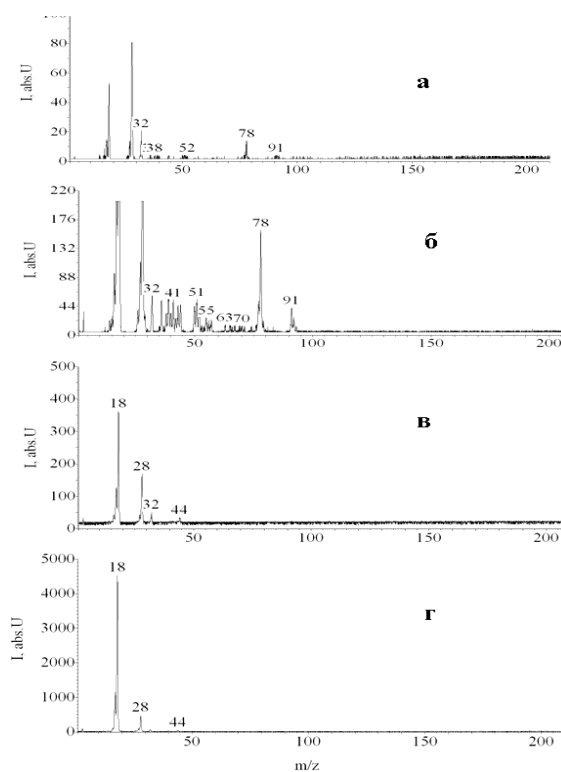


Рис. 6. Мас-спектри вихідного сафраніну Г – а,  $\text{TiO}_2$  (анатаз+рутил) з адсорбованим сафраніном – б,  $\text{TiO}_2$  після МХО з сафраніном – в, вихідний  $\text{TiO}_2$  – г

Нарешті, в мас-спектрах, отриманих як для чистого сафраніну, так і для сафраніну, адсорбованого на пірогенному діоксиді титану, наявні піки, які відповідають масам 91, 78 70, 63, 55, 52 (рис. 6). Ці значення  $m/z$  можуть відповідати продуктам термолізу сафраніну [21, 22]. З іншого боку, мас-спектр  $TiO_2$  з адсорбованим на ньому барвником практично ідентичний мас-спектру чистого  $TiO_2$  та не містить піків, характерних для продуктів термодеструкції сафраніну. Аналогічні результати з використанням ДТА-ТГ аналізу, ІЧ-спектроскопії та мас-спектрометрії одержано для інших зразків діоксиду титану як після МХО, так і після інших видів обробки.

### ВИСНОВКИ

Дослідження деструкції сафраніну в водних розчинах шляхом механохімічної, ультразвукової та мікрохвильової обробок в присутності діоксиду титану з різними характеристиками продемонстрували їхню ефективність. Максимальну активність  $TiO_2$  каталізатори показали в умовах механохімічної обробки: однофазні зразки – завдяки виникненню новоутворених поверхонь внаслідок диспергування полікристалічних зерен, двофазні – за рахунок взаємодії складових модифікацій в зоні їхнього контакту. Мікрохвильова обробка сприяє деградації барвника внаслідок нетермічного ефекту, який проявляється при взаємодії випромінювання з розчином сафраніну та з каталізатором. Самі каталізатори піддаються певним змінам під час вказаних видів обробки, що підтверджено за допомогою вимірювання їхньої питомої поверхні та рентгенографічних досліджень. Аналіз розчину сафраніну та каталізатора після МХО, УЗО та МХвО підтвердив, що відбувається саме деградація барвника, а не його адсорбція на поверхні каталізатора чи оклюдування в об'ємі кристалітів.

*Роботу виконано за підтримки Державної цільової науково-технічної програми "Нанотехнології та наноматеріали" (проект № 6.22.1.9).*

### ЛІТЕРАТУРА

1. Hoffman N.R., Martin S.T., Choi W., Bahneman D.W. Environmental applications of semiconductor catalysis // Chem. Rev. – 1995. – V. 95. – P. 69–96.
2. Carp O., Huisman C.L., Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide // Progr. Solid State Chem. – 2004. – V. 32. – P. 33–177.
3. Adewuyi Y.G. Sonochemistry. Environmental science and engineering applications // Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. – V. 40. – P. 4681–4715.
4. Bruckman A., Krebs A., Bolm C. Organocatalytic reactions: effects of ball milling, microwave and ultrasound irradiation // Green Chem. – 2008. – V. 10. – P. 1131–1141.
5. Adewuyi Y.G. Sonochemistry in environmental remediation. 2. Heterogeneous sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutant in water // Environ. Sci. Technol. – 2005. – V. 39. – P. 8557–8570.
6. Cotto M.C., Emiliano A., Nieto S. et al. Degradation of phenol by mechanical activation of a rutile catalyst // J. Colloid Interface Sci. – 2009. – V. 339. – P. 133–139.
7. Kaupp G. Mechanochemistry: the varied applications of mechanical bond-breaking // Cryst. Eng. Comm. – 2009. – V. 11. – P. 388–403.
8. Wu T.-N. Environmental perspectives of microwave applications as remedial alternatives: Review. // Pract. Period. Hazard, Toxic, Radioactive Waste Manag. – 2008. – V. 12. – P. 102–115.
9. Horikoshi S., Sakai F., Kajitani M. et al. Microwave-specific effects in various  $TiO_2$  specimens. Dielectric properties and degradation of 4-chlorophenol // J. Phys. Chem. C. – 2009. – V. 113. – P. 5649–5657.
10. Хайніке Г. Трибохимия. – Москва: Мир, 1977. – 582 с.
11. Pizzigallo M.D.R., Di L.P., Ancona V. et al. Effect of aging on catalytic properties in mechanochemical degradation of pentachlorophenol by birnessite // Chemosphere. – 2011. – V. 82. – P. 627–634.
12. Horikoshi S., Saitou A., Hidaka H. Environmental remediation by an integrated illumination method. V. Thermal and nonthermal effects of microwave radiation on the photocatalyst and on the photodegradation of rhodamine-B under UV/Vis radiation // Environ. Sci. Technol. – 2003. – V. 37. – P. 5813–5822.
13. Eren Z., Ince N.H. Sonolytic and sonocatalytic degradation of azo dyes by low and high frequency ultrasound // J. Hazard. Mater. – 2010. – V. 177. – P. 1019–1024.
14. Gupta V.K., Jain R., Mittal A. et al. Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using  $TiO_2$  catalyst // J. Colloid Interface Sci. – 2007. – V. 309. – P. 464–469.
15. Amano F., Nogami K., Tanaka M., Ohtani B. Correlation between surface area and photocatalytic activity for acetaldehyde decomposition over bismuth tungstate particles with a hierarchical structure // Langmuir. – 2010. – V. 26, N.10. – P. 7174–7180.

16. Hurum D.C., Agrios A.G., Gray K.A. *et al.* Explaining the enhanced photocatalytic activity of degussa P25 mixed-phase TiO<sub>2</sub> using EPR // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 4545–4549.
17. Ardizzone S., Bianchi C.L., Cappelletti G. *et al.* Tailored anatase/brookite nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. The optimal particle features for liquid- and gas-phase photocatalytic reactions // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 13222–13231.
18. Kolen'ko Yu.V., Churagulov B.R., Kunst M. *et al.* Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method // *Appl. Catal. B.* – 2004. – V. 54, N 1. – P. 51–58.
19. Митченко С.А. Механохимия в гетерогенном катализе // *Теорет. експерим. химия.* – 2007. – Т. 43, № 4. – С. 199–214.
20. Marković S., Mitrić M., Starčević G., Uskoković D. Ultrasonic de-agglomeration of barium titanate powder // *Ultrason. Sonochem.* – 2008. – V. 15. – P. 16–20.
21. Gupta N.S., Basu S., Payra P. *et al.* Reduction of nitrite to NO in an organised triphasic medium by platinum carbonyl clusters and redox active dyes as electron carriers // *Dalton Trans.* – 2007. – P. 2594–2598.
22. Zayed M.A., Mohamed G.G., Abdullah S.A. Synthesis, structure investigation, spectral characteristics and biological activities of some novel azodyes // *Spectrochim. Acta A.* – 2011. – V. 78. – P. 1027–1036.

Надійшла 31.05.2011, прийнята 06.06.2011

## Механохимическая, микроволновая и ультразвуковая деградация сафранина в присутствии различных форм диоксида титана

С.В. Халамейда, В.В. Сидорчук, В.А. Зажигалов, Р. Лебода, Я. Скубишевска-Зиеба

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 13, Киев 03164, Украина, svkhal@ukr.net  
Университет Марии Кюри-Склодовской, химический факультет  
пл. Марии Кюри-Склодовской 3, Люблин 20-031, Польша*

*Исследовано влияние механохимической, ультразвуковой и микроволновой обработок в присутствии диоксида титана в качестве катализатора с различными характеристиками на деградацию сафранина Т в водных растворах. Жидкую фазу (раствор сафранина) до и после катализа анализировали спектрофотометрическим методом, твердую фазу (TiO<sub>2</sub> катализаторы) – с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии. Установлено, что все виды обработок приводят к деструкции красителя, причем наиболее эффективной является механохимическая обработка. Активность однофазных TiO<sub>2</sub> катализаторов обратно пропорционально зависит от их удельной поверхности, а двухфазных – от строения межфазной зоны контакта.*

## Mechanochemical, Microwave, and Ultrasonic Degradation of Safranin in the Presence of Different Forms of Titanium Dioxide

S. Khalameida, V. Sydorчук, V. Zazhigalov, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine  
13 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, svkhal@ukr.net  
Maria Curie-Skłodowska University  
3 Maria Curie-Skłodowska Square, Lublin 20-031, Poland*

*Safranin T degradation in aqueous solutions has been studied as effect of mechanochemical, ultrasonic, and microwave treatments in the presence of titanium dioxide catalysts with different characteristics. Liquid phase (safranin solution) has been analyzed before and after catalysis by spectrophotometry. Solid phase (TiO<sub>2</sub> catalysts) has been examined by DTA-DTG and XRD analysis, IR-spectroscopy, and mass-spectrometry. All the kinds of treatments have been found to result in dye destruction, mechanochemical one being the most effective. The activity of monophase TiO<sub>2</sub> catalyst varies as reciprocal of their specific surface area whereas that of biphasic TiO<sub>2</sub> one varies inversely with on the structure of interface contact zone.*