

## ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ТА СИЛКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

Ю. В. Сухацький, З. О. Знак, Д. В. Чупінський  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин  
yurii.v.sukhatskyi@lpnu.ua

### МІКРО- І НАНОСТРУКТУРОВАНІЙ ТИТАНУ (IV) ОКСИД У СОНО-, ФОТО- І СОНОФОТОКАТАЛІТИЧНІЙ ДЕГРАДАЦІЇ КСАНТЕНОВОГО БАРВНИКА РОДАМІНУ Б (ОГЛЯД)

<https://doi.org/10.23939/ctas2021.01.044>

Розглянуто адсорбційні методи вилучення родаміну Б зі стічних вод й окиснювальні методи його деградації, які ґрунтуються на використанні передових процесів окиснення (сонолізу, фотолізу, соно-, фото- і сонофотокаталізу). Встановлено, що як адсорбенти для вилучення родаміну Б застосовують матеріали природного походження (наприклад, глини, цеоліти, вугільну золу, анаеробні шлами, тверді відходи сільського господарства) та їх модифіковані або активовані аналоги. Наведено можливий механізм фото- і сонофотокаталітичної деградації родаміну Б за наявності мікро- і наноструктурованого титану (IV) оксиду. Проаналізовано ефективність його застосування для деградації родаміну Б.

**Ключові слова:** родамін Б; титану (IV) оксид; кавітаційна деградація; адсорбційне вилучення; наночастинки; сонокаталіз; фотокаталіз.

#### Вступ

Родамін Б (основний фіолетовий 10) – типовий представник ксантенових барвників, добре розчинний у воді. Відповідно до міжнародної номенклатури IUPAC родамін Б ( $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ ) має таку назву: N-[9-(орто-карбоксіфеніл)-6-(диетиламіно)-3Н-ксантен-3-іліден]диетиламонію хлорид [1]. Цей барвник належить до групи основних барвників, тобто є сіллю із катіоном, який надає забарвлення. Зазвичай родамін Б використовують як барвник у текстильній, целюлозно-паперовій, косметичній і фармацевтичній галузях промисловості. Оскільки він потенційно володіє токсичними та канцерогенними властивостями, то заборонено його застосування у харчових виробництвах. Він може спричиняти подразнення шкіри, очей, кишково-шлункового тракту, а також дихальних шляхів [2]. У біології його використовують як флуоресцентний барвник, інколи у поєднанні з аураміном О, як “біоло-

гічну пляму” для виявлення кислотостійких організмів, зокрема мікобактерій [3].

Традиційно для вилучення синтетичних барвників зі стічних вод застосовують коагуляційно-флокуляційні, адсорбційні, мембранні та йонообмінні методи. Найпоширенішими методами вилучення родаміну Б зі стічних вод є адсорбційні [4–13]. Однак надалі виникає проблема утилізації відпрацьованих сорбентів. Водночас надзвичайно швидкими темпами розвиваються окиснювальні методи деградації родаміну Б, основані на використанні передових процесів окиснення. Істотною перевагою окиснювальних методів є мінералізація барвників.

Суть передових процесів окиснення полягає у генеруванні тим чи іншим способом високореакційноздатних гідроксильних радикалів – окисників органічних сполук різних класів, зокрема ароматичних сполук та їх похідних [14–23]. Барвники, з певними наближеннями, можна роз-

глядати як похідні ароматичних сполук, оскільки вони містять бензенове кільце.

Залежно від способу генерування гідроксильних радикалів передові процеси окиснення можна розділити на два типи: сонолітичні (відбуваються у кавітаційному полі) і фотолітичні (передбачають дисоціацію води під дією електромагнітного випромінювання). За наявності каталізатора ці процеси називають сонокаталізом і фотокаталізом відповідно. Розрізняють також і комбінований процес – сонофотокаталіз, у якому поєднано дію кавітації, електромагнітного випромінювання та каталізаторів. Як каталізатор найчастіше використовують мікро- і наноструктурований титану (IV) оксид.

Тому **метою роботи** був огляд як традиційних методів вилучення родаміну Б (адсорбційних), так і сучасних окиснювальних методів його деградації, які ґрунтуються на використанні передових процесів окиснення – сонолізу, сонокаталізу, фотолізу, фотокаталізу, сонофотокаталізу.

## 1. Адсорбційні методи вилучення родаміну Б

Як адсорбенти для вилучення родаміну Б зі стічних вод застосовують матеріали природного походження (наприклад, глини, цеоліти, вугільну золу, анаеробні шлами, тверді відходи сільського господарства) [4–8], а також синтетичні (модифіковані глини, активоване вугілля, катіонообмінні смоли, модифіковані хімічним способом тверді відходи сільського господарства або біополімери) [9–13].

Встановлено, що внаслідок застосування Fe-монтморилоніту із розміром частинок  $\sim 1,49$  нм (його концентрація у стічних водах –  $1 \text{ г/дм}^3$ ) досягли ступеня адсорбції родаміну Б 85 %. У випадку сумісної адсорбції родаміну Б та сполук Cr(VI) ступінь адсорбції родаміну Б зростав до 91 %. Умови експериментальних досліджень були такими: тривалість адсорбції – 360 хв; рН середовища – 4,0; вихідна концентрація родаміну Б –  $200 \text{ мг/дм}^3$ ; вихідна концентрація сполук Cr(VI) –  $15 \text{ мг/дм}^3$ . Кінетику адсорбції як родаміну Б, так і сполук Cr(VI), а також їх одночасної адсорбції найадекватніше описано моделлю псевдодругого порядку Лагергена [4]. З'ясовано, що ступінь десорбції родаміну Б не перевищував 9,9 %.

Перемішування каолініту (вміст –  $3 \text{ г/дм}^3$ ) зі стічними водами, що містили родамін Б (початкова концентрація –  $90 \text{ мг/дм}^3$ ), упродовж 80 хв за температури 303 К і рН 7,0 зумовило зменшення кольоровості стоків на 83 %. Швидкість перемішування реакційного середовища дорівнювала 120 об./хв, а адсорбційна ємність, визначена за ізотермою Ленгмюра, –  $46,08 \text{ мг/г}$  [5].

Shen і Gondal [6] визначили за моделлю Ленгмюра максимальну адсорбційну ємність порошку меленої кавової гущі із середнім розміром частинок 11,4 мкм щодо родаміну Б; вона дорівнювала  $5,26 \text{ мкмоль/г}$ .

Високу ефективність вилучення родаміну Б зі стічних вод продемонстровано під час апробації комбінованої технології, якою передбачено використання реактиву Фентона для окиснення родаміну Б та подальшу адсорбцію його залишкових кількостей вугільною золою. Оброблення стічних вод, що містили  $100 \text{ мг/дм}^3$  родаміну Б, реактивом Фентона (витрата  $\text{H}_2\text{O}_2$  –  $6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ ; співвідношення молярних концентрацій  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}=10:1$ ) за рН=3,0 дало змогу знебарвити 97 % родаміну Б упродовж 2 хв. Внаслідок збільшення тривалості оброблення стічних вод реактивом Фентона до 30 хв досягнуто зменшення хімічного споживання кисню (ХСК) на 72 %. Додавання вугільної золи (вміст у стічних водах –  $1 \text{ г/дм}^3$ ) з питомою поверхнею  $8,9 \text{ м}^2/\text{г}$  сприяло подальшому зменшенню значення ХСК. Упродовж 2 год значення ХСК зменшилось ще на 26 %. Сумарне зменшення ХСК для комбінованої технології – 98 % [7].

Перспективним і недорогим адсорбентом для вилучення родаміну Б зі стічних вод є тверді відходи сільського господарства, багаті лігноцелюлозою, – мелений порошок волокна *Elaeis guineensis* із розміром частинок  $<45 \text{ мкм}$  [8]. Внаслідок додавання до забрудненого водного середовища лише 0,99 г адсорбенту зафіксовано зменшення значення ХСК на 97,7 %, а кольоровості на 99,9 %. Параметри процесу: температура – 333 К; час контактування – 32 хв; рН – 6,8; початкова концентрація родаміну Б –  $131 \text{ мг/дм}^3$ .

Активоване сульфатною кислотою вугілля марки Phoenix Sylvestric із розміром частинок 0,6 мкм забезпечило ступінь адсорбційного вилучення родаміну Б  $\sim 90$  %. Початкова концентрація родаміну Б –  $30 \text{ мг/дм}^3$ ; концентрація адсорбенту –

250 мг/(50 см<sup>3</sup> стічної води); час контактування – 90 хв; температура – 333 К. Адсорбційна ємність, визначена за ізотермою Ленгмюра, за рН 7,0 і температури 303, 313, 323 і 333 К дорівнювала відповідно 51,546; 47,236; 44,072 і 41,841 мг/г. Виявлено, що адсорбція родамину Б активованим вугіллям є ендотермічним процесом, а кількість адсорбату збільшується зі зростанням йонної сили розчину та підвищенням температури. Оптимальні значення рН для сорбції родамину Б –  $\leq 2,0$  і  $\geq 9,0$ . За рН < 6,0 родамін Б у катіонній формі поглинається порами активованого вугілля, а за 6,0 < рН < 9,0 існує у цвітер-йонній формі, яка може спричинити зростання агрегації родамину Б з утворенням димерів, які вже не можуть поглинатись порами адсорбенту. Більша здатність до агрегації цвітер-йонної форми родамину Б, порівняно з катіонною, зумовлена електростатичною взаємодією між карбоксильною та ксантеновою групами мономера. За рН  $\geq 9,0$  наявність гідроксильних йонів спричиняє конкуренцію між  $-N^+$  і  $COO^-$ , що зменшує ступінь агрегації родамину Б і, відповідно, посилює адсорбцію йонів родамину Б на поверхні вугілля [9].

Для вилучення родамину Б (початкова концентрація – 250 мг/дм<sup>3</sup>) зі стічних вод застосовували порошок листя манго, активованого сульфатною кислотою, із розміром частинок < 75 мкм. Ефективність адсорбційного вилучення родамину Б становила 77 % за тривалості контактування 45 хв, рН 6,0, температури 303 К і витрати адсорбенту 25 г/дм<sup>3</sup> [10]. Взаємодію сорбат-адсорбент найкраще описано ізотермою адсорбції Ленгмюра. Для описання адсорбції родамину Б порошком листя манго використали також ізотерми, побудовані відповідно до моделей Фрейндліха, Дубініна–Радушкевича і Тьомкіна.

Максимального ступеня адсорбційного вилучення родамину Б (початкова концентрація у стоках – 18,8 мг/дм<sup>3</sup>), що становив 97,58 %, досягли за використання 0,4 г катіонообмінної смоли Duolite C-20 (Н-форма). Підтверджено, що адсорбція родамину Б є спонтанним і ендотермічним процесом [11].

Визначено адсорбційну ємність щодо родамину Б кісточка кокоса, поверхню якої модифікували катіонною поверхнево-активною речовиною (гексадецилтриметиламонію бромідом) [12], і модифікованого біополімеру хітозану

(О-карбоксиметилхітозан-N-лаурилу) [13]. Вона становила відповідно 14,9 і 38,5 мг/г.

Порівняння адсорбційної ємності щодо родамину Б адсорбентів різного походження наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Адсорбційна ємність щодо родамину Б адсорбентів різного походження

Адсорбенти	Адсорбційна ємність, мг/г
Бентоніт	7,70 [6]
Fe-бентоніт	98,62 [4]
Каолініт	46,08 [5]
Na-монтморилоніт	42,19 [4]
Активованій кислотою монтморилоніт	188,67 [4]
Fe-монтморилоніт	258,76 [4]
Австралійський природний цеоліт	2,12 [6]
Вугільна зола	10,00 [7]
Порошок кавової гущі	5,26 [6]
Целюлозні відходи апельсинової шкірки	3,23 [6]
Анаеробний шлам	19,52 [6]
Відходи на основі целюлози	20,60 [6]
Активоване вугілля	51,55 [9]
Порошок листя манго	3,31 [10]
Катіонообмінна смола Duolite C-20	28,57 [11]
Модифікована ПАР поверхня кісточка кокоса	14,90 [12]
О-карбоксиметилхітозан-N-лаурил	38,50 [13]

Отже, значно вищу адсорбційну ємність щодо родамину Б мають активовані та модифіковані природні матеріали. Перевага адсорбційних методів вилучення родамину Б – широкий асортимент адсорбентів, адсорбційну ємність яких можна підвищувати модифікуванням або активуванням їх поверхні. Серед недоліків: довготривалість адсорбції, високий ступінь десорбції (~10 %), значні витрати адсорбентів, їх висока вартість, великі витрати модифікаторів й активаторів.

## 2. Окиснювальна деградація родамину Б

### 2.1. Застосування сонолізу і фотолізу

Дія ультразвуку (УЗ) (потужність генератора – 100 Вт) на водний розчин ксантенового барвни-

ка родаміну Б (концентрація –  $2,08 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>) за рН 3,0 і температури 298 К впродовж 60 хв дала змогу зменшити його кольоровість на 32 %. Синергетичний ефект спостерігали у разі додавання до реакційного середовища окисників (гідрогену пероксиду, пероксодисульфату і пероксомоносульфату), які виконували роль додаткових джерел гідроксильних радикалів. У разі додавання гідрогену пероксиду ступінь сонолітичного (кавітаційного) знебарвлення водного розчину родаміну Б зростав до 46 %, пероксодисульфату – до 83 %, пероксомоносульфату – до 95 %. Концентрація будь-якого із окисників дорівнювала  $2,64 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. Встановлено, що за сумісної дії реактиву Фентона (співвідношення молярних концентрацій  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:26,4$ ) і УЗ-оброблення такого водного розчину впродовж 2 хв ступінь його знебарвлення становив 50 %. За аналогічних умов у випадку застосування фентонподібних процесів ( $\text{Fe}^{2+}$ +пероксодисульфат;  $\text{Fe}^{2+}$ +пероксомоносульфат) ступінь знебарвлення зростав до 86 і 99 % відповідно. Ступінь видалення загального органічного вуглецю за рН 3,0 і 12 хв УЗ-оброблення для процесів  $\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ +пероксодисульфат,  $\text{Fe}^{2+}$ +пероксомоносульфат становив ~68, ~93, ~100 % відповідно [24].

Виявлено, що за ступенем впливу на швидкість кавітаційного руйнування родаміну Б сполуки заліза у процесі Фентона і фентонподібних процесах можна розмістити у такий ряд:  $\text{Fe(II)} > \text{Fe(III)} > \text{Fe}^0$ . Адитивний ефект також спостерігали за низьких концентрацій (7 і 20 мг/дм<sup>3</sup>) трет-бутилового спирту під час кавітаційного оброблення водного розчину родаміну Б з концентрацією 5 мг/дм<sup>3</sup>. Трет-бутиловий спирт знижує поверхневий натяг рідини і, відповідно, зменшує поріг кавітації [1]. За наявності у водному розчині родаміну Б (концентрація – 0,5 мг/дм<sup>3</sup>) карбонатів (концентрація – 10 г/дм<sup>3</sup>; рН 11,1) або гідроген-карбонатів (концентрація – 3 г/дм<sup>3</sup>; рН 8,3) дією акустичних коливань УЗ-діапазону з частотою 300 кГц (потужність генератора УЗ – 60 Вт) вдалось досягти зменшення значення ХСК на 100 % впродовж 40 і 60 хв відповідно. Підвищення швидкості деградації родаміну Б за наявності карбонатів або гідрогенкарбонатів у його водному розчині зумовлене утворенням високоселективних карбонатних радикалів [25]. Збільшення концентрації  $\text{CCl}_4$  [1, 26] або натрію гіпохлориту

[27] у водному розчині також зумовлює підвищення швидкості сонолітичної деградації родаміну Б внаслідок утворення нових окисників, зокрема, гіпохлоритної кислоти.

Shi зі співробітниками [28, 29] встановили, що ефективність вихрової гідродинамічної кавітації для руйнування родаміну Б значно вища, ніж ультразвукової: для вихрової гідродинамічної кавітації вона становить 2,5 мг родаміну Б/МДж, а для ультразвукової – лише 0,15 мг родаміну Б/МДж.

У разі використання повітряно-бульбашкової кавітації (витрата повітря – 4,5 дм<sup>3</sup>/хв; розмір бульбашок – 3,0...3,5 мм) упродовж 3 год для деградації водного розчину родаміну Б із концентрацією 10 мг/дм<sup>3</sup> за рН 6,0 і температури 298 К досягнуто ступеня деградації родаміну Б 60,37 % [30].

Оброблення водного розчину родаміну Б із концентрацією 4 мг/дм<sup>3</sup> у гідродинамічному кавітаторі (робочий елемент – перфорована пластина діаметром 45 мм; кількість отворів з діаметром 1,5 мм – 22 од.) упродовж 100 хв за тиску на вході у кавітатор 0,4 МПа і рН середовища 2,0 дало змогу досягти ступеня деградації родаміну Б 27,4 %. У випадку реагентного оброблення такого самого розчину гідрогену пероксидом ( $n(\text{родамін Б}):n(\text{H}_2\text{O}_2) = 1:105,64$ ) упродовж 100 хв за рН 2,0 ступінь деградації становив 25,5 %, а хлору(IV) оксидом ( $n(\text{родамін Б}):n(\text{ClO}_2) = 1:177,53$ ) – 36,3. Комбінація гідродинамічної кавітації з реагентним обробленням істотно підвищувала ступінь деградації родаміну Б. Так, для комбінації гідродинамічна кавітація+ $\text{H}_2\text{O}_2$  ступінь деградації родаміну Б зростав до 80,6 %, для комбінації гідродинамічна кавітація+ $\text{ClO}_2$  – до 95,3 % [31].

Визначено синергетичний ефект комбінації гідродинамічної (робочий елемент – трубка Вентурі; тиск на вході – 0,4 МПа) й акустичної кавітації (потужність генератора УЗ – 220 Вт; частота УЗ – 27,9 кГц) для оброблення водного розчину родаміну Б з концентрацією 30 мкмоль/дм<sup>3</sup> упродовж 30 хв, який становив 119 % [32].

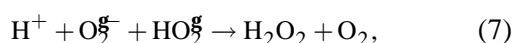
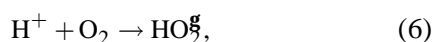
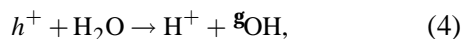
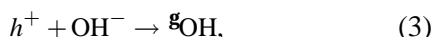
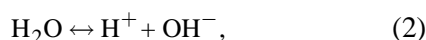
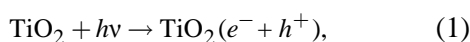
Ступінь кавітаційної деградації водного розчину змішаного потрійного барвника (масове співвідношення – метиленовий синій:метиловий оранжевий:родамін Б = 1:1:1) з концентрацією 30 мг/дм<sup>3</sup> дорівнював 30,56 %. Умови оброблення були такими: тиск на вході у гідродинамічний кавітатор – 0,6 МПа; тривалість оброблення – 120 хв;

температура – 303 К; рН реакційного середовища – 3,0). У випадку застосування лише фотолізу (джерело УФ-випромінювання – ртутна лампа з потужністю 250 Вт) для деградації цього самого полютанта ступінь деградації становив 32,86 %. Комбінація гідродинамічної кавітації і фотолізу для оброблення водного розчину потрійного барвника сприяла підвищенню ступеня його деградації до 74,53 %. Синергетичний коефіцієнт комбінації гідродинамічна кавітація+фотоліз – 1,801 [33].

## 2.2. Застосування мікро- і наноструктурованого титану (IV) оксиду в процесах соно-, фото- і сонофотокаталізу

Ефективними каталізаторами у процесах соно-, фото- і сонофотокаталітичної деградації родаміну Б є мікро- і наноструктурований титану (IV) оксид і композитні матеріали на його основі.

Можливий механізм фото- і сонофотокаталітичної деградації водного розчину родаміну Б за участю напівпровідника  $\text{TiO}_2$  подано сукупністю таких реакцій [34–36]:



де  $hv$  – квант випромінювання;  $e^-$  – електрон;  $h^+$  – дірка. Безумовно, під час окиснювальної деградації родаміну Б утворюються інтермедіати (у схемі не наведено), а кінцевими продуктами мінералізації є  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  та мінеральні солі.

Результати експериментальних досліджень із деградації водного розчину ксантенового барвника родаміну Б за наявності  $\text{TiO}_2$  у процесах соно-, фото- і сонофотокаталізу наведено у табл. 2.

З табл. 2 видно, що ефективність соно-, фото- і сонофотокаталітичної деградації родаміну Б зростає зі зменшенням його концентрації у водному розчині, збільшенням витрати каталізатора, зменшенням середнього розміру частинок каталізатора. Кисле середовище (рН  $\approx$  3,0) також сприяє збільшенню ступеня деградації родаміну Б. Для фотокаталізу важливу роль відіграє потужність джерела УФ-випромінювання: що вона вища, то більша ефективність деградації полютанту, а тривалість процесу менша. Наявність у водному розчині родаміну Б багатозарядних катіонів (наприклад,  $\text{Al}^{3+}$ ) суттєво пришвидшує деградацію родаміну Б, зокрема, внаслідок інтенсифікації адсорбційно-коагуляційних процесів. Антагоністичний вплив наявності у водному розчині двозарядних йонів ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) на фотокаталітичну ефективність  $\text{TiO}_2$  був більшим, ніж однозарядних ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) [40].

Таблиця 2

Ефективність деградації водного розчину родаміну Б за наявності  $\text{TiO}_2$  у процесах соно-, фото- і сонофотокаталізу

Процес	Початкова концентрація родаміну Б у його водному розчині, мг/дм <sup>3</sup>	Умови досліджень	Каталізатор, його концентрація у водному розчині, розмір частинок каталізатора	Ступінь деградації родаміну Б, %	Джерело інформації
1	2	3	4	5	6
Сонокаталіз	10	Тип кавітації – гідродинамічна. Кавітаційний пристрій – трубка Вентурі. Тривалість процесу – 150 хв. Тиск на вході у кавітаційний пристрій – 0,3 МПа. Температура – 313 К. рН реакційного середовища – 3,0	$\text{TiO}_2$ (змішана анатазно-рутильна форма), допований йонами $\text{Fe}^{3+}$ ; –; 200...300 нм	91,11	[34]

1	2	3	4	5	6
Сонокаталіз	50	Тип кавітації – акустична. Кавітаційний пристрій – УЗ-ванна. Потужність генератора УЗ – 50 Вт. Частота УЗ – 35 кГц. Тривалість процесу – 120 хв. Температура – 303 К. рН реакційного середовища – 7,0. Реагентний режим: концентрація $\text{H}_2\text{O}_2$ – 8 ммоль/дм <sup>3</sup> ; витрата повітря – 1 дм <sup>3</sup> /хв	Нанотрубки $\text{TiO}_2$ ; концентрація – 2 г/дм <sup>3</sup> –	85,00	[37]
Сонокаталіз	50	Тип кавітації – акустична. Кавітаційний пристрій – УЗ-ванна. Потужність генератора УЗ – 50 Вт. Частота УЗ – 35 кГц. Тривалість процесу – 180 хв	Нанотрубки $\text{TiO}_2$ з питомою поверхнею 150,8 м <sup>2</sup> /г; концентрація – 2 г/дм <sup>3</sup> ; середній розмір кристала анатазної форми – 14,9 нм	86,00	[38]
Сонокаталіз	200	Тип кавітації – акустична. Кавітаційний пристрій – УЗ-ванна. Частота УЗ – 30 кГц. Тривалість процесу – 60 хв. Температура – 323 К. рН реакційного середовища – 6,0.	Композитний матеріал $\text{TiO}_2$ /активоване вугілля з імпрегнованими наночастинками $\text{TiO}_2$ ; концентрація – 500 г/дм <sup>3</sup> ; розмір частинок активованого вугілля – 45...125 мкм	82,21	[3]
Фотокаталіз	5	Потужність джерела ультрафіолетового випромінювання – 26 Вт. Тривалість процесу – 150 хв. рН реакційного середовища – 3,0	$\text{TiO}_2$ (Kronos 7050); концентрація $\text{TiO}_2$ – 1,6 г/дм <sup>3</sup> –	99,80	[39]
Фотокаталіз	30	Джерело УФ-випромінювання – галогенна лампа. Потужність джерела УФ-випромінювання – 400 Вт. Інтенсивність УФ-випромінювання – 34,9 мВт/см <sup>2</sup> . Тривалість процесу – 30 хв. Реагентний режим: концентрація $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – 0,5 моль/дм <sup>3</sup>	$\text{TiO}_2$ (анатазна форма); концентрація – 2 г/дм <sup>3</sup> ; середній розмір частинок – 30,3 нм	100,00	[40]
Фотокаталіз	10 (наявність двох інших барвників)	Джерело УФ-випромінювання – ртутна лампа. Потужність джерела УФ-випромінювання – 250 Вт. Тривалість процесу – 120 хв. рН реакційного середовища – 3,0. Реагентний режим: концентрація метиленового синього – 10 мг/дм <sup>3</sup> ; концентрація метилового оранжевого – 10 мг/дм <sup>3</sup>	$\text{TiO}_2$ (Sigma-Aldrich); концентрація – 0,2 г/дм <sup>3</sup> ; середній розмір частинок – 25 нм	36,28	[33]

1	2	3	4	5	6
Фотокаталіз	10	Наявність сонячних променів. Тривалість процесу – 240 хв. Температура – 301 К. рН реакційного середовища – 5,5	Композитний матеріал Pt-TiO <sub>2</sub> (70 % анатазна форма+30 % рутильна форма); концентрація – 0,125 г/дм <sup>3</sup> ; розмір частинок – 15...20 мкм	80,00	[41]
Сонофото-каталіз	10 (наявність двох інших барвників)	Тип кавітації – гідродинамічна. Тривалість процесу – 120 хв. Тиск на вході у кавітаційний пристрій – 0,6 МПа. Температура – 303 К. рН реакційного середовища – 3,0. Джерело УФ-випромінювання – ртутна лампа. Потужність джерела УФ-випромінювання – 250 Вт. Реагентний режим: концентрація метиленового синього – 10 мг/дм <sup>3</sup> ; концентрація метилового оранжевого – 10 мг/дм <sup>3</sup>	TiO <sub>2</sub> (Sigma-Aldrich); концентрація – 0,2 г/дм <sup>3</sup> ; середній розмір частинок – 25 нм	82,13	[33]

Методом високоефективної рідинної хроматографії встановлено, що основними інтермедіатами фотокаталітичного окиснення (композиційний каталізатор – TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) родаміну Б були [42]: родамін 110; N-етилродамін 110; N-етил-N'-етилродамін 110; N,N-диетилродамін 110; N,N-диетил-N'-етилродамін 110.

Перевагами окиснювальних методів (соноліз, сонокаталіз, фотоліз, фотокаталіз, сонофотокаталіз) деградації родаміну Б є менша тривалість процесу, порівняно з адсорбційними методами, а також високий ступінь мінералізації барвника.

### Висновки

На основі аналізу джерел інформації встановлено, що основними методами очищення стічних вод від родаміну Б є адсорбційні й окиснювальні. Як адсорбенти для вилучення родаміну Б зі стічних вод традиційно застосовують матеріали природного походження (наприклад, глини, цеоліти, вугільну золу, анаеробні шлами, тверді відходи сільського господарства), а також їх модифіковані або активовані аналоги. Основні недоліки адсорбційних методів вилучення родаміну Б: довготривалість процесу, значні витрати адсор-

бентів, модифікаторів й активаторів, високий ступінь десорбції (~10 %). Зазначено, що ефективними каталізаторами у процесах соно-, фото- і сонофотокаталітичної деградації родаміну Б є мікро- і наноструктурований титану (IV) оксид і композитні матеріали на його основі, які забезпечують високий ступінь мінералізації барвника. Виявлено, що ефективність соно-, фото- і сонофотокаталітичної деградації родаміну Б зростає зі зниженням його концентрації у водному розчині, збільшенням витрати TiO<sub>2</sub>, зменшенням середнього розміру частинок каталізатора.

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України у межах спільного українсько-індійського науково-дослідного проекту "Гідродинамічна кавітація як основа інтенсивної і дешевої технології очищення промислових стічних вод, які містять токсичні органічні сполуки і тверді частинки".

### References

1. Merouani, S., Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M. (2010). Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: Effects of additives. *Chemical Engineering Journal*, 158 (3), 550–557.
2. Chen, X., Dai, J., Shi, G., Li, L., Wang, G., Yang, H. (2016). Sonocatalytic degradation of Rhodamine

B catalyzed by  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  particles under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 172–177.

3. Tang, S. K., Teng, T. T., Alkarkhi, A. F. M., Li, Z. (Eds.). (2012). *Sonocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solution in the presence of  $\text{TiO}_2$  coated activated carbon*, ICESD 2012. Hong Kong, PRC: APCBEE Procedia 1.

4. Ma, L., Xi, Y., He, H., Ayoko, G. A., Zhu, R., Zhu, J. (2016). Efficiency of Fe-montmorillonite on the removal of Rhodamine B and hexavalent chromium from aqueous solution. *Applied Clay Science*, 120, 9–15.

5. Khan, T. A., Dahiya, S., Ali, I. (2012). Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. *Applied Clay Science*, 69, 58–66.

6. Shen, K., Gondal, M. A. (2017). Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21 (1), 120–127.

7. Chang, S.-H., Wang, K.-S., Li, H.-C., Wey, M.-Y., Chou, J.-D. (2009). Enhancement of Rhodamine B removal by low-cost fly ash sorption with Fenton pre-oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2–3), 1131–1136.

8. Low, L. W., Teng, T. T., Alkarkhi, F. M., Morad, N., Azahari, B. (2014). Adsorption of Rhodamine B dye on *Elaeis guineensis* frond fiber. *Separation Science and Technology*, 49 (7), 1104–1118.

9. Arivoli, S., Thenkuzhali, M. (2008). Kinetic, mechanistic, thermodynamic and equilibrium studies on the adsorption of Rhodamine B by acid activated low cost carbon. *E-Journal of Chemistry*, 5 (2), 187–200.

10. Khan, T. A., Sharma, S., Ali, I. (2011). Adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solution onto acid activated mango (*Mangifera indica*) leaf powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences*, 3 (10), 286–297.

11. Al-Rashed, S. M., Al-Gaid, A. A. (2012). Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of Rhodamine B dye on Duolite C-20 resin. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16 (2), 209–215.

12. Sureshkumar, M. V., Namasivayam, C. (2008). Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317 (1–3), 277–283.

13. Tonelli Largura, M. C., Debrassi, A., dos Santos, H. H., Marques, A. T., Rodrigues, C. A. (2010). Adsorption of Rhodamine B onto O-carboxymethylchitosan-N-lauryl. *Separation Science and Technology*, 45 (10), 1490–1498.

14. Znak, Z. O., Sukhats'kyy, Yu. V., Mnykh, R. V. (2014). Rozroblennya kavitatsiyno-flotatsiynoho protsesu ochyshchennya stichnykh vod v aspekti realizatsiyi suchasnykh kontseptsiy syntezu khimiko-tehnolohichnykh system. *Visnyk Natsional'noho universytetu "L'vivs'ka*

*politehnika"*. Seriya: Khimiya, tekhnolohiya rehovyn ta yikh zastosuvannya, 787, 75–79.

15. Sukhats'kyy, Yu. V., Znak, Z. O. (2019). Flotatsiya yak stadiya kavitatsiyno-flotatsiynoyi tekhnolohiyi ochyshchennya vodnykh heterohennykh seredovyshch vid dyspersnykh tverdyykh chastynok ta orhanichnykh spoluk. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 2 (1), 53–58.

16. Yavors'kyy, V. T., Znak, Z. O., Sukhats'kyy, Yu. V., Mnykh, R. V. (2016). Enerhetychni kharakterystyky obroblennya ahresyvnykh vodnykh seredovyshch u hidrodynamichnykh kavitatorakh. *Fizyko-khimichna mekhanika materialiv*, 52 (4), 132–136.

17. Yavorskiy, V., Sukhatskiy, Y., Znak, Z., Mnykh, R. (2016). Investigations of cavitation processes in different types of emitters using sonochemical analysis. *Chemistry & Chemical Technology*, 10 (4), 507–513.

18. Sukhats'kyy, Yu. V. (2016). Doslidzhennya efektyvnosti kavitatsiyno-flotatsiynoyi tekhnolohiyi ochyshchennya ridkofaznykh seredovyshch vid dyspersnykh chastynok. *Naukovyy visnyk NLTU Ukrayiny*, 26.4, 295–303.

19. Znak, Z. O., Sukhatskiy, Yu. V., Mnykh, R. V., Tkach, Z. S. (2018). Thermochemical analysis of energetic in the process of water sonolysis in cavitation fields. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii (Issues of Chemistry and Chemical Technology)*, 3 (118), 64–69.

20. Zin, O. I., Sukhatskiy, Yu. V., Znak, Z. O., Lysenko, A. V. (2017). Cavitation decomposition of benzene under acoustic radiation of ultrasonic range. *Visnyk Natsional'noho universytetu "L'vivs'ka politehnika"*. Seriya: Khimiya, tekhnolohiya rehovyn ta yikh zastosuvannya, 868, 273–278.

21. Znak, Z. O., Sukhats'kyy, Yu. V., Zin', O. I., Khom'yak, S. V., Mnykh, R. V., Lysenko, A. V. (2018). Rozklad benzolu v kavitatsiynykh polyakh. *Pytannya khimiyi ta khimichnoyi tekhnolohiyi*, 1 (116), 72–77.

22. Znak, Z. O., Sukhats'kyy, YU. V., Zin', O. I., Vyrsta, K. R. (2019). Intensyfikatsiya kavitatsiynoho rozkladu benzeno. *Pytannya khimiyi ta khimichnoyi tekhnolohiyi*, 4 (125), 55–61.

23. Sukhats'kyy, Yu. V., Znak, Z. O., Kapatsila, S. M., Sadova, I. B. (2020). Kavitatsiya u kombinovanykh tekhnolohiyakh ochyshchennya stichnykh vod vid toluenu. *Visnyk Cherkas'koho derzhavnoho tekhnolohichnoho universytetu*, 1, 96–104.

24. Kurukutla, A. B., Kumar, P. S. S., Anandan, S., Sivasankar, T. (2014). Sonochemical degradation of Rhodamine B using oxidants, hydrogen peroxide/peroxydisulfate/peroxymonosulfate, with  $\text{Fe}^{2+}$  ion: Proposed pathway and kinetics. *Environmental Engineering Science*, 32 (2), 129–140.

25. Merouani, S., Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M., Pétrier, C. (2010). Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials*, 175 (1–3), 593–599.



26. Zhang, S.-J., Shen, L., Gong, W.-J. (2014). Enhancing the degradation of Rhodamine B by hydrodynamic cavitation with  $\text{CCl}_4$  augmentation. *Advanced Materials Research*, 864–867, 1244–1252.
27. Tiong, T. J., Price, G. J. (2012). Ultrasound promoted reaction of Rhodamine B with sodium hypochlorite using sonochemical and dental ultrasonic instruments. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19 (2), 358–364.
28. Shi, J., Guo, P., Lu, K. (2011). Research on swirling cavitation degradation and its application in wastewater treatment. *Advanced Materials Research*, 150–151, 410–413.
29. Shi, J. P., Guo, P. Q., Zhao, H. D. (2012). The application of swirling cavitation in wastewater treatment device. *Key Engineering Materials*, 499, 330–335.
30. Xu, R., Jiang, R., Wang, J., Liu, B., Gao, J., Wang, B., ...Zhang, X. (2010). A novel method treating organic wastewater: Air-bubble cavitation passing small glass balls. *Chemical Engineering Journal*, 164 (1), 23–28.
31. Wang, K., Jin, R. -Y., Qiao, Y. -N., He, Z. -D., Wang, Y., Wang, X. -J. (2019). The removal of Rhodamine B by  $\text{H}_2\text{O}_2$  or  $\text{ClO}_2$  combined with hydrodynamic cavitation. *Water Science & Technology*, 80 (8), 1571–1580.
32. Yi, C., Lu, Q., Wang, Y., Wang, Y., Yang, B. (2018). Degradation of organic wastewater by hydrodynamic cavitation combined with acoustic cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 43, 156–165.
33. Kumar, M. S., Sonawane, S. H., Bhanvase, B. A., Bethi, B. (2018). Treatment of ternary dye wastewater by hydrodynamic cavitation combined with other advanced oxidation processes (AOP's). *Journal of Water Process Engineering*, 23, 250–256.
34. Li, G., Yi, L., Wang, J., Song, Y. (2020). Hydrodynamic cavitation degradation of Rhodamine B assisted by  $\text{Fe}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$ : Mechanisms, geometric and operation parameters. *Ultrasonics Sonochemistry*, 60, 104806.
35. Ayala, J. A., Castillo, C. O., Ruiz, R. S. (2017). Ultrasonic, ultraviolet, and hybrid catalytic processes for the degradation of Rhodamine B dye: decolorization kinetics. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 16 (2), 521–529.
36. Ruliza, M. O., Agustina, T. E., Mohadi, R. (Eds.). (2018). *Impregnation of activated carbon-TiO<sub>2</sub> composite and its application in photodegradation of procion red synthetic dye in aqueous medium*, i-TREC 2017. Bali, Indonesia: IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 105, 012024.
37. Pang, Y. L., Abdullah, A. Z., Bhatia, S. (2010). Comparison of sonocatalytic activities on the degradation of Rhodamine B in the presence of  $\text{TiO}_2$  powder and nanotubes. *Journal of Applied Sciences*, 10 (12), 1068–1075.
38. Pang, Y. L., Abdullah, A. Z., Bhatia, S. (2010). Effect of annealing temperature on the characteristics, sonocatalytic activity and reusability of nanotubes  $\text{TiO}_2$  in the degradation of Rhodamine B. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100 (1–2), 393–402.
39. Kumawat, Y. S., Kulkarni, A. D. (2017). Treatment of textile wastewater containing Rhodamine B using advance oxidation processes. *International Journal of Scientific Development and Research*, 2 (7), 48–59.
40. Wang, Z., Feng, P., Chen, H., Yu, Q. (2020). Photocatalytic performance and dispersion stability of nanodispersed  $\text{TiO}_2$  hydrosol in electrolyte solutions with different cations. *Journal of Environmental Science*, 88, 59–71.
41. Hariprasad, N., Anju, S. G., Yesodharan, E. P., Yesodharan, S. (2013). Sunlight induced removal of Rhodamine B from water through semiconductor photocatalysis: Effects of adsorption, reaction conditions and additives. *Research Journal of Material Sciences*, 1 (4), 9–17.
42. Chen, F., Zhao, J., Hidaka, H. (2003). Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  composite photocatalyst. *International Journal of Photoenergy*, 5 (4), 209–217.

Yu. V. Sukhatskyi, Z. O. Znak, D. V. Chupinskyi

Lviv Polytechnic National University,

Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances

#### MICRO- AND NANOSTRUCTURED TITANIUM (IV) OXIDE IN SONO-, PHOTO- AND SONOPHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF XANTHENE DYE RHODAMINE B (REVIEW)

Adsorption methods for removing Rhodamine B from wastewater and oxidative degradation methods based on the use of advanced oxidation processes (sonolysis, photolysis, sono-, photo- and sonophotocatalysis) are considered. It was established that naturally occurring materials (such as clays, zeolites, coal ash, anaerobic sludge, agricultural solid wastes) and their modified or activated analogues are used as adsorbents for the removal of Rhodamine B. The possible mechanism of photo- and sonophotocatalytic degradation of Rhodamine B in the presence of micro- and nanostructured titanium (IV) oxide is presented. The effectiveness of its application for degradation of Rhodamine B is analyzed.

**Key words:** titanium (IV) oxide; cavitation degradation; Rhodamine B; adsorption removal; nanoparticles; sonocatalysis; photocatalysis.