

С. В. ПИСАРЕНКО

аспірант кафедри фізичної хімії
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
асистент кафедри хімії
Житомирський державний університет імені Івана Франка
ORCID: 0000-0002-5978-487X

О. Е. ЧИГИРИНЕЦЬ

доктор технічних наук, професор,
професор кафедри фізичної хімії
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
ORCID: 0000-0002-6191-7096

ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ КАЛІЙ ТИТАНАТУ ЩОДО БАРВНИКІВ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЬОГО ТА КОНГО ЧЕРВОНОГО

У роботі досліджено фотокаталітичну активність калій титанату, який одержано методом лужного плавлення ільменіту Іршанського родовища (Україна) у відношенні до різних барвників: метиленового синього, який належить до катіонного типу та конго червоного, який є барвником аніонного типу.

Фотокаталітичні агенти використовуються для розкладання органічних забруднювачів у водному середовищі за допомогою світла. Одним з сучасних та перспективних методів очистки стічних вод є фотокаталітичний розклад барвників. Даний метод фотодеструкції має ряд переваг, до яких належать: висока швидкість та ефективність процесу, просте та дешеве обладнання, невелика маса фотокаталізатора тощо. В роботі використано калій титанат як каталізатор для процесу фотокаталітичної деструкції барвників метиленового синього та конго червоного в розчинах.

Фотокаталіз проведено з використанням УФ-лампи потужністю 40 W ($\lambda = 365\text{--}400$ нм) при постійному перемішуванні (маса каталізатора – 5 мг, об'єм розчину барвника 20 мл) за температури 293 К. Після досягнення рівноваги каталізатор відділяли від розчину центрифугуванням протягом 5 хвилин за швидкості обертання 1500 об/хв. Концентрацію барвника до та після процесу фотокаталітичної деструкції визначали на спектрофотометрі UV-1200.

Визначено часові та концентраційні залежності процесу фотодеструкції барвників метиленового синього та конго червоного в розчинах поверхнею калій титанату. Ступінь фотокаталітичної деструкції барвників (X, %) розраховано за величинами зміни концентрації до та після опромінення ультрафіолетом розчинів.

Виявлено, що фотокаталітична активність калій титанату залежить від концентрації барвника в розчині та часу опромінення. Встановлено, що при 10 хвилинному опроміненні ультрафіолетом реакційної суміші каталізатор-розчин за постійного перемішування при максимальній концентрації метиленового синього 10 мг/л ступінь фотокаталітичної деструкції барвника становить 81,91%.

Показано, що на фотокаталітичну деструкцію конго червоного калій титанат не впливає в порівнянні з метиленовим синім, що може бути пояснено різною будовою молекул барвників.

Ключові слова: калій титанат, фотокаталіз, метиленовий синій, конго червоний, ільменіт.

S. V. PYSARENKO

Postgraduate Student at the Department of Physical Chemistry
National Technical University of Ukraine
“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”,
Assistant Professor at the Department of Chemistry
Zhytomyr Ivan Franko State University
ORCID: 0000-0002-5978-487X

O. E. CHYHYRYNETS

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Professor at the Department of Physical Chemistry
National Technical University of Ukraine
“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”
ORCID: 0000-0002-6191-7096

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF POTASSIUM TITANATE REGARDING TO METHYLENE BLUE AND CONGO RED DYES

The article deals with the photocatalytic activity of potassium titanate obtained by the alkaline melting method of Ilmenite of Irshansk deposit (Ukraine) regarding different dyes: methylene blue, which belongs to the cationic type, and Congo red, which is an anionic dye.

Photocatalytic agents are used to degrade organic pollutants in aqueous environments using light. Photocatalytic degradation of dyes is one of the modern and promising methods for wastewater treatment. This method of photocatalytic dye degradation offers several advantages, including high speed and process efficiency, simple and inexpensive equipment, and a small mass of photocatalyst, among others. In this study, potassium titanate was used as a catalyst for the photocatalytic degradation process of methylene blue and Congo red dyes in solutions.

The photocatalysis was conducted using a 40 W UV lamp ($\lambda = 365\text{--}400\text{ nm}$) with constant stirring (catalyst mass – 5 mg, dye solution volume – 20 ml) at a temperature of 293 K. After reaching equilibrium, the catalyst was separated from the solution by centrifugation at a rotation speed of 1500 rpm for 5 minutes. The dye concentration before and after the photocatalytic degradation process was determined using a UV-1200 spectrophotometer.

The article analyzes and defines the time and concentration dependencies of the photocatalytic degradation process of methylene blue and Congo red dyes on the surface of potassium titanate. The degree of dye photocatalytic degradation (X,%) was calculated based on the changes in concentration before and after ultraviolet irradiation of the solutions.

This research describes that the photocatalytic activity of potassium titanate depends on the dye concentration in the solution and the irradiation time. It was established that with a 10-minute ultraviolet irradiation of the catalyst-solution reaction mixture under constant stirring, at the maximum concentration of methylene blue (10 mg/L), the degree of dye photocatalytic degradation was 81.91%.

The paper shows that potassium titanate has no significant effect on the photocatalytic degradation of Congo red compared to methylene blue, which can be explained by the different molecular structures of the dyes.

Key words: potassium titanate, photocatalysis, Methylene Blue, Congo Red, ilmenite.

Постановка проблеми

Метиленовий синій та конго червоний є широко використовуваними синтетичними барвниками, що застосовуються в текстильній, фармацевтичній та харчовій промисловості. Вони можуть потрапляти у водні джерела внаслідок відходів виробництва, неконтрольованого скиду та інших джерел [1].

Як відомо, дані барвники є потенційно небезпечними для здоров'я людини та навколишнього середовища, оскільки вони мають високу стійкість та низьку біологічну деструкцію. У разі потрапляння до водних систем вони можуть спричиняти забруднення води, перешкоджати фотосинтезу водних організмів, а також викликати токсичні ефекти на тварин та людей [1, 2].

Фотокаталітична деструкція є одним зі способів очищення водойм від органічних забруднень, в тому числі, барвників. Суть процесу фотокаталізу полягає в тому, що під дією джерела світла поверхня каталізатора активується, що сприяє розкладанню органічних речовин на менш шкідливі продукти [3–6].

На процеси фотодеструкції впливають як природа фотокаталізатора, так і природа барвників, а також природа та час опромінення.

Перш за все, ефективність фотокаталітичного процесу може бути обмежена через низьку світлочутливість барвників або недостатню кількість доступного світла в системі. Деякі фотокаталізатори можуть бути неактивними або неефективними в діапазоні видимого світла, що обмежує їх застосування для деструкції таких барвників.

Крім того, стійкість фотокаталізаторів до деградації та забруднення може стати проблемою. В процесі фотокаталітичної реакції фотокаталізатори можуть піддаватися фізичним і хімічним змінам, що знижують їх ефективність і продуктивність з часом. Також існує ймовірність утворення в процесі фотокаталізу стійких побічних продуктів, які можуть бути токсичними самі по собі.

Наступною проблемою є видалення залишків фотокаталізаторів з води після процесу деструкції, оскільки їх нагромадження може мати негативний вплив на якість води та екологічну безпеку. Ефективна методика видалення цих залишків з води є важливою для досягнення повної очистки.

Таким чином, проблема фотокаталітичної деструкції барвників, зокрема, метиленового синього та конго червоного, полягає в розробці фотокаталізаторів, які будуть стійкими, світлочутливими та ефективними для розкладання даних барвників.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Фотокаталітична деструкція метиленового синього та конго червоного з водних розчинів є актуальним об'єктом багатьох досліджень. Деякі з них фокусувалися на створенні нових фотокаталізаторів з метою покращення ефективності деструкції, таких як: модифіковані наночастинки титану, олова, срібла; оксиди цинку, ванадію та титану; магніточутливі матеріали та інші [3, 6, 7].

Авторами вивчено вплив різних параметрів, таких як рН середовища, концентрація барвників, інтенсивність світла, тип та доза фотокаталізатора на ефективність деструкції [1–4]. Оптимізація цих параметрів дозволяє досягти кращих результатів у видаленні метиленового синього та конго червоного.

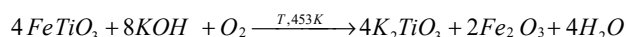
Досліджено використання комбінованих систем, таких як фотокаталізатори в поєднанні з іншими процесами, наприклад, активованим вугіллям, ультразвуком або електрохімічною оксидацією, для поліпшення деструкції цих барвників [3, 7, 8].

Формулювання мети дослідження

Метою даного дослідження є оцінка здатності синтезованого калій титанату, методом лужного плавлення з ільменіту Іршанського родовища (Україна) до фотокаталітичної деструкції в розчинах барвників катіонного (метиленового синього) та аніонного (конго червоного) типів.

Викладення основного матеріалу дослідження

З метою дослідження фотокаталітичних процесів деструкції метиленового синього та конго червоного синтезовано калій титанат за методикою, описаною в [9]. Суть методу полягає в сплавленні ільменіту Іршанського родовища (Україна) з калій гідроксидом згідно стехіометрії реакції:



Також попередньо розраховано основні термодинамічні умови проходження даного процесу, які зазначені в [10].

Одержаний сплав очищали від непрореагованих домішок та побічних продуктів реакції методом осадження в етанолі.

Зразок K_2TiO_3 досліджено за допомогою дифрактометра DRON-3М ($K\alpha$ (Cu), $\lambda = 0,1540\text{ nm}$). На рис. 1 зображено дифрактограму калій титанату.

Для ідентифікації структури калій титанату використано програмне забезпечення «MATCH!3». Встановлено, що основні рефлекси K_2TiO_3 , знаходяться в діапазоні $29\text{--}34^\circ$ кутів 2θ та вказують на орторомбічну структуру кристалів.

Методом СЕМ досліджено морфологію частинок калій титанату. Як видно з рис. 2, кристаліти калій титанату мають форму близьку до орторомбічної, що також підтверджено методом рентгенівської дифракції.

Для вивчення фотокаталітичної активності K_2TiO_3 готували серію водних розчинів барвників метиленового синього та конго червоного в діапазоні концентрацій $2\text{--}10\text{ мг/л}$. Фотокаталіз проводили з використанням УФ-лампи потужністю 40 W ($\lambda = 365\text{--}400\text{ nm}$) при постійному перемішуванні (маса каталізатора – 5 мг , об'єм розчину барвника 20 мл). Після досягнення рівноваги каталізатор відділяли від розчину центрифугуванням протягом 5 хвилин за швидкості обертання 1500 об/хв . Концентрацію барвника до та після фотокалізу встановлювали на спектрофотометрі UV-1200.

Дослідження фотокаталітичної активності проведено з використанням установки, що схематично зображена на рис. 3.

Ступінь фотокаталітичної деструкції барвника (X , %) визначали за формулою:

$$X = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100\%$$

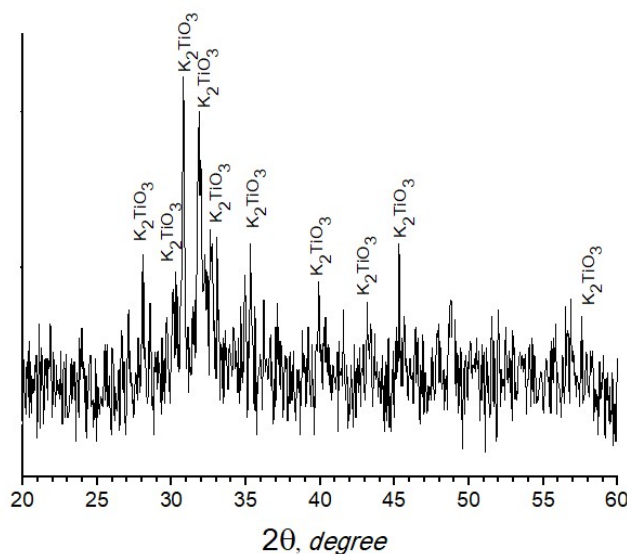


Рис. 1. Дифрактограма очищеного K_2TiO_3

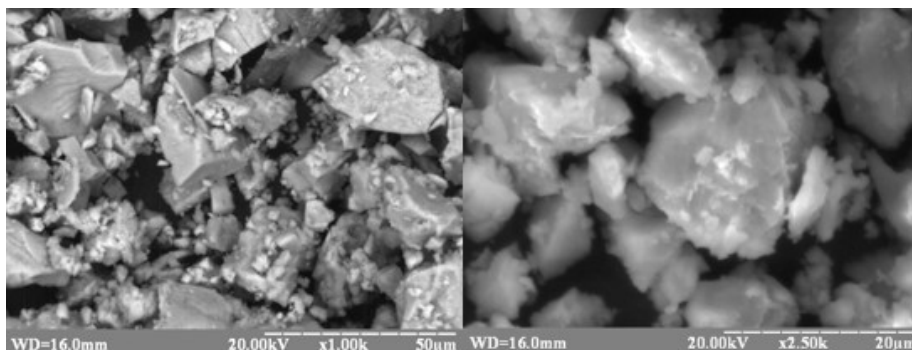


Рис. 2. СЕМ зображення зразків калій титанату

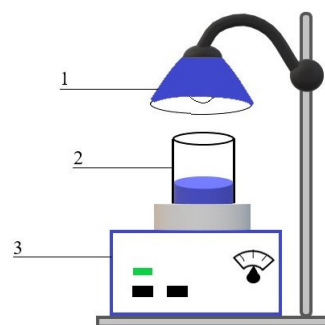


Рис. 3. Схема установки для дослідження фотокаталітичної деструкції барвників: 1 – штатив з УФ-лампою; 2 – склянка з розчином барвника та калій титанатом; 3 – магнітна мішалка

де C_0 – початкова концентрація барвника, мг/л; C_p – рівноважна концентрація після фотокаталізу, мг/л.

З метою дослідження фотокаталітичної активності калій титанату деструкцію розчинів барвників різної концентрації проведено в статичному режимі при дії ультрафіолетового випромінювання протягом 10 хвилин з температури 293 К. До 20 мл розчину барвника з концентраціями в діапазоні від 2 до 10 мг/л додавали 5 мг фотокаталітичного агента.

На рис. 4 зображено залежність ступеня фотокаталітичної деструкції барвників залежно від концентрації.

Встановлено, що за 10 хвилинного опромінювання ультрафіолетом реакційної суміші каталізатор-розчин ($C_0 = 10$ мг/л, $m(K_2TiO_3) = 5$ мг) ступінь фотокаталітичної деструкції метиленового синього становить 80,11%, проте для барвника конго червоного ця величина не перевищує 0,1%. Що може бути пов'язано з різним впливом поверхні калій титанату в процесі фотокаталітичної деструкції на катіонні та аніонні барвники.

Для визначення оптимального часу процесу фотокаталізу побудовано залежність ступеня фотокаталітичної деструкції барвників від часу контакту реагентів (рис. 5).

Як видно з рис. 5, максимальний ступінь деструкції метиленового синього досягається за перші 8–10 хвилин контакту розчину барвника ($C_0 = 10$ мг/л, $m(K_2TiO_3) = 5$ мг) з поверхнею K_2TiO_3 . Подальше збільшення часу контакту між реагентами суттєво не впливає на зростання ступеня фотодеструкції в процесі фотокаталізу. Протягом всього часу вимірювання в розчині конго червоного фотодеструкції практично не спостерігалось.

Висновки

У роботі одержано калій титанат методом лужного плавлення ільменіту Іршанського родовища (Україна) та доведено його структуру методами скануючої електронної мікроскопії та рентгенівської дифракції.

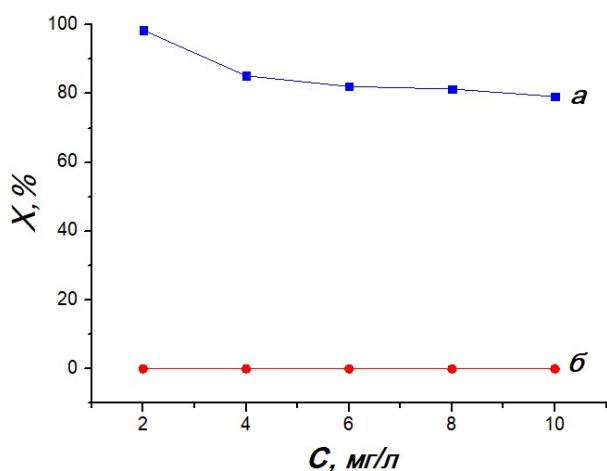


Рис. 4. Залежність ступеня фотокаталітичної деструкції метиленового синього (а) та конго червоного (б) від концентрації барвників в розчині

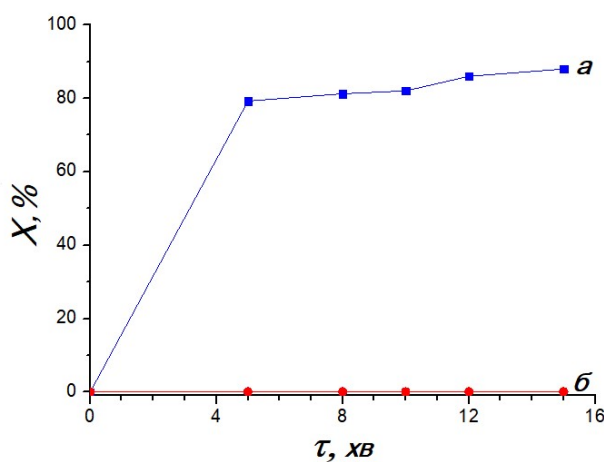


Рис. 5. Залежність ступеня фотокаталітичної деструкції метиленового синього (а) та конго червоного (б) від часу контакту реагентів

Досліджено фотокаталітичну активність калій титанату щодо барвників метиленового синього та конго червоного.

Виявлено, що фотокаталітична активність калій титанату залежить від концентрації барвника в розчині та часу опромінення. Встановлено, що при 10 хвилинному опроміненні ультрафіолетом реакційної суміші каталізатор-розчин за постійного перемішування при максимальній концентрації метиленового синього 10 мг/л ступінь фотокаталітичної деструкції барвника становить 81,91% проте для барвника конго червоного за таких самих умов ця величина не перевищує 0,1%.

Показано, що на фотокаталітичну деструкцію конго червоного калій титанат не впливає в порівнянні з метиленовим синім, що може бути пояснено різною будовою молекул барвників.

Встановлено, що максимальний ступінь деструкції метиленового синього досягається за перші 8–10 хвилин контакту розчину з поверхнею калій титанату. Подальше збільшення часу контакту між реагентами суттєво не впливає на зростання ступеня фотодеструкції в процесі фотокаталізу. Протягом всього часу вимірювання в розчині конго червоного фотодеструкції практично не спостерігалось.

Експериментальні дані свідчать про перспективність використання калій титанату в якості фотокаталізатора розкладу катіонного барвника метиленового синього в порівнянні з аніонним барвником конго червоним.

Список використаної літератури

1. Tichapondwa, S., Newman, J., Kubheka O. Effect of TiO_2 phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Physics and Chemistry of the Earth* 118, (2020). DOI: 10.1016/j.pce.2020.102900
2. Adnan, M., Julkapli, N., Amir, M., Maamor, A. Effect on different TiO_2 photocatalyst supports on photodecolorization of synthetic dyes: a review. *Int.J. Environ. Sci. Technol.* 16, (2019). DOI: 10.1007/s13762-018-1857-x
3. Al-Mamun M., Kader S., Islam M., Khan M. Photocatalytic activity improvement and application of UV- TiO_2 photocatalysis in textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, (2019). DOI: 10.1016/j.jece.2019.103248
4. Pysarenko, S., Kaminskyi O., Chyhyrynets O., Denysiuk R., Chernenko V. Photocatalytic destruction and adsorptive processes of methylene blue by potassium titanate. *Materials Today: Proceedings.* 2022. Vol. 62. No. 15. P. 7754–7758. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.05.476
5. Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., Liu, J., Wang, X. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances, *Chem. Soc. Rev.* 2014. No. 43. P. 5234–5244. DOI: 10.1039/C4CS00126E
6. Zhu, S., Wang, D. Photocatalysis: basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities. *Advanced Energy Materials.* 2017. Vol. 7. No. 23. P. 1700841–1700841. DOI: 10.1002/aenm.201700841
7. Миронюк І. Ф. Фотокаталітична деградація Конго Червоного в присутності Fe-допованого TiO_2 / І. Ф. Миронюк, Н. В. Данилюк, Т. Р. Татарчук, І. М. Микитин, В. О. Коцюбинський // *Фізика і хімія твердого тіла.* 2021. Т. 22. № 4. С. 697–710.
8. Іваненко І. М. Композитний адсорбент-фотокаталізатор на основі активованого вугілля і титану (IV) оксиду / Ю. Є. Кезікова., А. А. Кух, С. Д. Нагаєвська. // *Екологічні науки.* 2019. №3(26). С. 138–142.
9. Писаренко С.В. Лужне вилуговування титану з ільменіту Іршанського родовища / В.Ю. Черненко, О.Е. Чигиринець, О.М. Камінський, М.О. Мироняк. // *Питання хімії та хімічної технології.* 2021. № 6. С. 51–56. DOI: 10.32434/0321-4095-2021-139-6-51-56
10. Писаренко С.В. Термодинаміка процесу вилуговування лейкоксенованого ільменіту / О.М. Камінський, О.Е. Чигиринець, В.Ю. Черненко, М.О. Мироняк, В.В. Швалагін. // *Питання хімії та хімічної технології.* 2022. № 6. С. 83–87. DOI: 10.32434/0321-4095-2022-140-1-83-87

References

1. Tichapondwa, S., Newman, J., Kubheka O. 2020. Effect of TiO_2 phase on the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Physics and Chemistry of the Earth* 118 DOI: 10.1016/j.pce.2020.102900
2. Adnan, M., Julkapli, N., Amir, M., Maamor, A. 2019. Effect on different TiO_2 photocatalyst supports on photodecolorization of synthetic dyes: a review. *Int.J. Environ. Sci. Technol.* 16 DOI: 10.1007/s13762-018-1857-x
3. Al-Mamun M., Kader S., Islam M., Khan M. 2019. Photocatalytic activity improvement and application of UV- TiO_2 photocatalysis in textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103248
4. Pysarenko, S., Kaminskyi O., Chyhyrynets O., Denysiuk R., Chernenko V. 2022. Photocatalytic destruction and adsorptive processes of methylene blue by potassium titanate. *Materials Today: Proceedings.* Vol. 62. No. 15. P. 7754–7758. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.05.476
5. Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., Liu, J., Wang, X. 2014. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances, *Chem. Soc. Rev.* No. 43. P. 5234–5244. DOI: 10.1039/C4CS00126E

6. Zhu, S., Wang, D. 2017. Photocatalysis: basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities. *Advanced Energy Materials*. Vol. 7. No. 23. P. 1700841–1700841. DOI: 10.1002/aenm.201700841
7. Myroniuk I. F., Danyliuk N. V., Tatarchuk T. R., Mykytyn I. M., Kotsiubynskyi V. O. 2021. Fotokatalitychna dehradatsiia Konho Chervonoho v prysutnosti Fe-dopovanoho TiO_2 [Fizyka i khimiia tverdoho tila]. T. 22. № 4. S. 697–710. (in Ukrainian)
8. Ivanenko I. M., Kezikova Yu. Ye., Kukh A. A., Nahaievskaya S. D. 2019. Kompozytnyi adsorbent-fotokatalizator na osnovi aktyvovanoho vuhillia i tytanu (IV) oksydu [Ekolohichni nauky]. № 3(26). S. 138–142. (in Ukrainian)
9. Pysarenko S.V., Chernenko V.Iu., Chyhyrynets O.E., Kaminskyi O.M., Myroniak M.O. 2021. Luzhne vyluhovuvannia tytanu z ilmenitu Irshanskoho rodovyshcha [Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnolohii]. № 6. S. 51–56 DOI: 10.32434/0321-4095-2021-139-6-51-56 (in Ukrainian)
10. Pysarenko S.V., Kaminskyi O.M., Chyhyrynets O.E., Chernenko V.Iu., Myroniak M.O., Shvalahin V.V. 2022. Termodynamika protsesu vyluhovuvannia leikoksenizovanoho ilmenitu [Pytannia khimii ta khimichnoi tekhnolohii]. № 6. S. 83–87. DOI: 10.32434/0321-4095-2022-140-1-83-87 (in Ukrainian)